

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097944 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/14

県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 - 1 株式会社
豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006440

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)

(74) 代理人: 長濱 範明 (NAGAHAMA, Noriaki); 〒1040028
東京都中央区八重洲 2 - 1 0 - 1 0 ムラキビル 8 階
長濱国際特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-088702 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA
CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知
郡長久手町大字長湫字横道 4 1 - 1 Aichi (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 伸二 (INA-
GAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手
町大字長湫字横道 4 1 - 1 株式会社豊田中央研究
所内 Aichi (JP). 大谷 修 (OHTANI, Osamu) [JP/JP]; 〒
4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 -
1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 後藤 康友
(GOTO, Yasutomo) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡
長久手町大字長湫字横道 4 1 - 1 株式会社豊田中央
研究所内 Aichi (JP). 岡本 健太郎 (OKAMOTO, Ken-
taro) [JP/JP]; 〒1450064 東京都大田区上池台 1 丁目
8 番地の 6 Tokyo (JP). 堀井 満正 (HORII, Mitsumasa)
[JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字
横道 4 1 - 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).
猪飼 正道 (IKAI, Masamichi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知

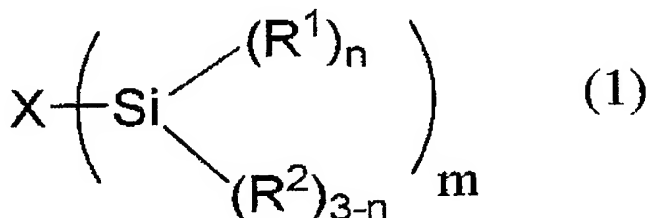
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUMINESCENT MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 発光材料及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a luminescent
material composed of an organosilicon compound
polymer represented by the following general
formula (1): [wherein X represents a fluorescent or
phosphorescent organic molecule; R¹ represents a
lower alkoxy group, hydroxyl group, allyl group,
ester group or halogen atom; R² represents a lower
alkyl group or hydrogen atom; n represents an
integer of 1-3; and m represents an integer of 1-4].(57) 要約: 下記一般式 (1): 化 1 化学式を挿入 [式中、X は蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、R¹ は低級
アルコキシ基、ヒドロキシル基、アリル基、エステル基又はハロゲン原子を示し、R² は低級アルキル基又は水素
原子を示し、n は 1 ~ 3 の整数を示し、m は 1 ~ 4 の整数を示す。] で表される有機ケイ素化合物の重合体からな
る発光材料。

明細書

発光材料及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、発光材料及びその製造方法に関し、より詳しくは、蛍光又は燐光を示す有機分子を含む有機系の発光材料及びその製造方法に関する。

背景技術

- 10 従来、有機系の発光材料は低分子系と高分子系に分類することができ、前者の低分子系発光材料としては、アントラセン類、ベンゼン類、ビフェニル類等の芳香族蛍光色素、アルミニウム錯体、イリジウム錯体、希土類等の錯体があり、後者の高分子系発光材料としては、ポリフェニレンビニレン類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、色素含有非共役系ポリマー等がある（例えば、堀江一之ら、
15 「光機能分子の科学—分子フォトニクス—」、（株）講談社発行、2001年8月10日第7刷発行、第58頁（文献1）参照）。しかしながら、このような従来の有機系の発光材料においては、分子間の相互作用により濃度消光による発光輝度の低下が見られ、十分な発光輝度、発光効率が得られないという問題点があった。また、有機系の発光材料の寿命は一般的に他の発光材料と比べると短く、長期間に渡って安定な発光特性を維持することが困難であった。

- 20 一方、ナノ構造を有する材料としてベンゼン等の有機物とケイ素化合物等の無機物との各種有機無機複合材料が近年開発されており、報告されている（例えば、R. J. P. Corriu, "Ceramics and Nanostructures from Molecular
Precursors", Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 1376-1398（文献2）参照）。
また、本発明者らにより、このような有機無機複合材料からなるメソ多孔体も開
25 発されている（例えば、特開2001-114790号公報（文献3）参照）。
しかしながら、このような有機無機複合材料の発光特性に関して研究がなされた

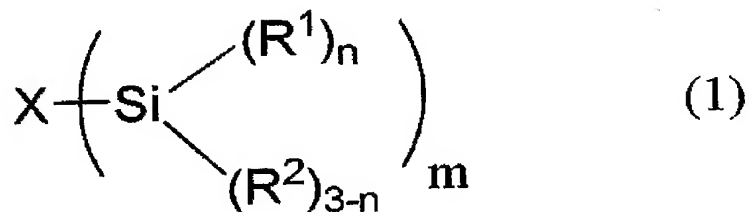
報告はなく、発光材料となることを示唆する報告すらなかった。

発明の開示

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ベンゼン、ビフェニル等の蛍光又は燐光を示す有機分子を含む特定の有機ケイ素化合物を重合せしめて得られる重合体においては、驚くべきことに、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の発光材料となることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の発光材料は、下記一般式（１）：

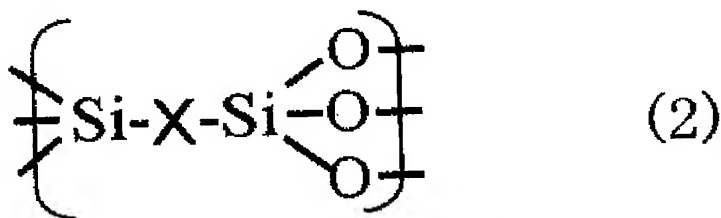


[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシシル基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は低級アルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、nは1～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。]

で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とするものである。

上記本発明にかかる有機ケイ素化合物としては、前記 R^1 が低級アルコキシ基及び／又はヒドロキシル基、前記 n が3であるものが好ましい。また、上記本発明にかかる有機ケイ素化合物としては、前記 R^1 が低級アルコキシ基、前記 n が3、前記 m が2であるものがより好ましく、この場合、前記有機ケイ素化合物の重合体が下記一般式(2)：

化2



[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示す。]

で表される繰り返し単位を有するものとなる。

上記本発明にかかる蛍光又は燐光を示す有機分子としては、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が $40 \sim 140 \text{ kcal/mol}$ のものが好ましい。

本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が、前記蛍光又は燐光を示す有機分子の規則的な配列に起因する 5 nm 以下の周期構造を有するものであることが好ましい。

また、本発明の発光材料が他の発光性化合物（好ましくは燐光材料）を更に備えていてもよく、このような他の発光性化合物は前記発光材料に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっていることが好ましい。

また、本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が多孔体

であることが好ましく、中心細孔直径が1～30 nmのメソ多孔体であることがより好ましい。この場合、前記多孔体が他の発光性化合物（好ましくは燐光材料）を更に備えていてもよく、このような他の発光性化合物は前記多孔体に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっていることが好ましい。さらに、この場合、前記多孔体が界面活性剤を更に備えていてもよい。

本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均粒径が1 μm以下の粒子状のもの或いは平均膜厚が1 μm以下の薄膜状のものであることが好ましく、また、1層の厚さが10 nm以下のナノシートが積層してなる層状物質であってもよい。さらに、本発明の発光材料は、前記有機ケイ素化合物の重合体に加えて電荷輸送材料を更に備えていてもよい。

また、本発明の発光材料の製造方法は、前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物を他の発光性化合物の存在下で重合せしめて発光材料を得る工程を含む方法である。このような本発明の発光材料の製造方法においては、前記有機ケイ素化合物を前記他の発光性化合物と界面活性剤との共存下で重合せしめてもよい。

なお、本発明の発光材料において発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れて長寿命となる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、従来の蛍光又は燐光を示す有機分子（以下、「蛍光分子」という）は、高濃度の状態では分子間の相互作用により消光し効率的に発光しないため、濃度を高めることによる輝度の向上には限界があった。ところが、本発明の発光材料においては、疎水的な蛍光分子と親水的なケイ素含有基とが化学的に結合されていることにより、分子間の相互作用（疎水性－親水性相互作用或いは π － π 相互作用）に基づき蛍光分子とシリカが規則的に並んだ特異な配列構造が形成される。本発明の発光材料においては、蛍光分子の濃度が通常では濃度消光を起こす

高濃度状態にあっても、蛍光分子の特異な配列構造のため消光が抑えられ、それぞれの蛍光分子が効率的に発光するようになっていると推察される。更に、本発明の発光材料においては、蛍光分子と安定性に優れる無機物であるシリカとが化学的に結合することにより、蛍光分子の耐熱性が向上し、長期間に渡って安定な発光特性が維持されるようになると本発明者らは推察する。

本発明によれば、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の発光材料を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 は、各種の低分子系の正孔輸送材料を示す図面である。

図 2 は、実施例 1 で得られた Ph-HMM-c と実施例 2 で得られた Ph-Si の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 3 は、実施例 1 ～ 3 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図 4 は、実施例 3 で得られた Ph-HMM-a の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 5 は、実施例 2 で得られた Ph-Si の SEM 写真である。

図 6 は、実施例 1 ～ 3 で得られた各試料の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

図 7 は、実施例 1 ～ 3 で得られた各試料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 8 は、実施例 4 で得られた BiPh-HMM-c の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 9 は、実施例 5 で得られた BiPh-HMM-c-s の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 10 は、実施例 4 で得られた BiPh-HMM-c の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図 11 は、実施例 6 で得られた BiPh-Si-Base の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 1 2 は、実施例 7 で得られたBiPh-Si-Acidの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 1 3 は、実施例 6 で得られたBiPh-Si-Baseの S E M写真である。

図 1 4 は、実施例 8 で得られたBiPh-HMM-aの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 1 5 は、実施例 9 で得られたBiPh-HMM-a-sの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 1 6 は、実施例 8 で得られたBiPh-HMM-aの窒素吸着等温線を示すグラフである。

図 1 7 は、実施例 8 で得られたBiPh-HMM-aの可視吸収スペクトルを示すグラフである。

図 1 8 は、実施例 4 で得られたBiPh-HMM-cの可視吸収スペクトルを示すグラフである。

図 1 9 は、実施例 4 ～ 9 で得られた各試料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 2 0 は、実施例 1 0 で得られたBiPh-HMMc-s-filmの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 2 1 は、実施例 1 0 で得られたBiPh-HMMc-s-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 2 2 は、実施例 1 0 で得られたBiPh-HMMc-s-filmの薄膜の発光状態を示す写真である。

図 2 3 は、実施例 1 1 ～ 1 3 で得られた試料 1 ～ 3 の薄膜の発光状態を示す写真である。

図 2 4 は、実施例 1 1 ～ 1 3 で得られた試料 1 ～ 3 のそれぞれの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 2 5 は、実施例 5 で得られた発光材料の粉末と比較例 1 ～ 3 の発光材料の粉末

の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 26 は、実施例 10 で得られた発光材料の薄膜と比較例 1 ～ 3 の発光材料の薄膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 27 は、BTEB 溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

5 図 28 は、BTEBP 溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 29 は、ベンゼン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 30 は、ビフェニレン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 31 は、最大蛍光強度と濃度との関係を示すグラフである。

10 図 32 は、最大発光波長 (λ_{\max}) を濃度に対してプロットした結果を示すグラフである。

図 33 は、実施例 5 及び 9 で得られた発光材料及び BTEBP の溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 34 は、実施例 5 及び 9 で得られた発光材料及び BTEBP 溶液の蛍光強度の濃度変化を示すグラフである。

15 図 35 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

図 36 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の ^{29}Si MAS NMR スペクトルを示すグラフである。

20 図 37 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の構造を示す模式図である。

図 38 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 39 は、実施例 15 で得られた層状ビフェニルシリカ複合材料の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

25 図 40 は、実施例 15 で得られた層状ビフェニルシリカ複合材料にトルエンを垂らした状態の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

図41は、実施例15で得られた層状ビフェニルシリカ複合材料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図42は、実施例16～18で得られた各試料及び実施例1で得られたPh-HMM-cのX線回折パターンを示す

5 図43は、実施例1で得られたPh-HMM-cの N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図44は、実施例16で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図45は、実施例17で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図46は、実施例18で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図47は、実施例18で得られた試料の ^{13}C -CP-NMRの結果を示すグラフである。

10 図48は、実施例18で得られた試料の ^{29}Si -MAS-NMRの結果を示すグラフである。

図49は、実施例1で得られたPh-HMM-cの吸収スペクトルを示すグラフである。

図50は、実施例16で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。

図51は、実施例17で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。

図52は、実施例18で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。

15 図53は、BTEAの検量線を示すグラフである。

図54は、BTEAのモノマーでの吸収スペクトルを示すグラフである。

図55は、励起波長260nmにおけるPh-HMM及びBTEAの蛍光スペクトルを示すグラフである。

20 図56は、実施例16～18で得られた各試料に対して励起波長260nmで蛍光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

図57は、Ph-HMM-c、BiPh-HMM-c、Al-TPPEt/Ph-HMM及びAl-TPPEt/BiPh-HMMのX線回折パターンを示すグラフである。

図58は、Al-TPPEt/Ph-HMMのUV-visスペクトルを示すグラフである。

図59は、Al-TPPEt/BiPh-HMMのUV-visスペクトルを示すグラフである。

25 図60は、Al-TPPEt/Ph-HMMの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図61は、Al-TPPEt/BiPh-HMMの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 6 2 は、Al-TPPEt粉末の発光状態を示す写真である。

図 6 3 は、Al-TPPEt/Ph-HMM粉末の発光状態を示す写真である。

図 6 4 は、Ph-HMM-c粉末の発光状態を示す写真である。

図 6 5 は、BiPh-HMM-c粉末の発光状態を示す写真である。

5 図 6 6 は、Al-TPPEt/BiPh-HMM粉末の発光状態を示す写真である。

図 6 7 は、実施例 2 2 で得られたBiPh-HMMc-s-film2の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 6 8 は、実施例 2 2 で得られたBiPh-HMMc-s-film2の蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

10 図 6 9 は、実施例 2 3 で得られたPh-HMM膜の焼成前後の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 7 0 は、実施例 2 4 で得られたBiPh-HMM膜の焼成前後の X 線回折パターンを示すグラフである。

15 図 7 1 は、実施例 2 3 で得られたPh-HMM膜の焼成前後の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 7 2 は、実施例 2 4 で得られたBiPh-HMM膜の焼成前後の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 7 3 は、実施例 2 5 で得られたBiPh-acid-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

20 図 7 4 は、実施例 2 5 で得られたBiPh-acid-filmの UV スペクトルを示すグラフである。

図 7 5 は、実施例 2 6 で得られたTPh-HMMc-s-filmの X 線回折パターンを示すグラフである。

25 図 7 6 は、実施例 2 6 で得られたTPh-HMMc-s-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 7 7 は、実施例 2 7 で得られたTPh-acid-filmの蛍光及び励起スペクトルを示す

すグラフである。

図 7 8 は、実施例 2 8 で得られたPyr-HMM c - s -filmの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 7 9 は、実施例 2 8 で得られたPyr-HMM c - s -filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 0 は、実施例 2 9 で得られたPyr-acid-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 1 は、実施例 2 9 で得られたPyr-acid-filmの UV スペクトルを示すグラフである。

図 8 2 は、実施例 3 0 で得られたAnt-HMMc-s-filmの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 8 3 は、実施例 3 0 で得られたAnt-HMMc-s-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 4 は、実施例 3 0 で得られたAnt-HMMc-s-filmの UV スペクトルを示すグラフである。

図 8 5 は、実施例 3 1 で得られたオクタフルオロビフェニルシリカの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 6 は、実施例 3 2 で得られたTph-HMM-acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 7 は、実施例 3 3 で得られたPyr-HMM-acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 8 は、実施例 3 4 で得られたAnt-HMM- Acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 8 9 は、実施例 3 5 で得られたTph-acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 9 0 は、実施例 3 6 で得られたPyr-Acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラ

フである。

図 9 1 は、実施例 3 7 で得られた試料 1 (BiPh-HMM粉末) の X 線回折パターンを示すグラフである。

5 図 9 2 は、実施例 3 7 で得られた試料 2 (F1 (0.5mg)/BiPh-HMM粉末) の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 9 3 は、実施例 3 7 で得られた試料 5 (F1 (5mg)/BiPh-HMM粉末) の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 9 4 は、実施例 3 7 で得られた試料 1 ~ 5 の蛍光スペクトルを示すグラフである。

10 図 9 5 は、実施例 3 7 で得られた試料 (F1/BiPh-HMM粉末) の構造模式図である。

図 9 6 は、実施例 3 8 で得られた試料 2 (F1 (2mol%)/BiPh-HMM薄膜) の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 9 7 は、実施例 3 8 で得られた試料 1 ~ 3 の蛍光スペクトルを示すグラフである。

15 図 9 8 は、実施例 3 8 で得られた試料 2 の蛍光スペクトルの励起波長依存性を示すグラフである。

図 9 9 は、実施例 3 9 で得られた各試料 (ローダミン/BiPh-HMM薄膜) の蛍光スペクトルを示すグラフである。

20 図 1 0 0 は、実施例 4 0 で得られた各試料 (ピレン/BiPh-HMM薄膜) の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 0 1 は、EuCl₃及びTbCl₃のエタノール溶液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図 1 0 2 は、実施例 4 1 で得られたEuCl₃/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

25 図 1 0 3 は、実施例 4 2 で得られたTbCl₃/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 0 4 は、BiPh-HMM-filmの X 線回折パターンを示すグラフである。

図 1 0 5 は、実施例 4 3 で得られたクマリン (3mol%) /BiPh-HMM-filmの X 線回折パターンを示すグラフである。

5 図 1 0 6 は、種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 0 7 は、BiPh-HMM-film、クマリンのエタノール溶液及びクマリン /BiPh-HMM-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図 1 0 8 は、種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh複合膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

10 図 1 0 9 は、Ir (ppy)₃/BiPh-HMM薄膜、Ir (ppy)₃/PMMA薄膜及びPMMA薄膜の励起スペクトルを示すグラフである。

図 1 1 0 は、実施例 4 5 で得られた各 Ir (ppy)₃/BiPh-HMM薄膜の燐光スペクトルを示すグラフである。

15 図 1 1 1 は、実施例 4 6 ~ 4 8 で得られた R6G と BiPh-HMM との混合物の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 1 2 は、実施例 4 9 で得られた DANS と BiPh-HMM との混合物の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 1 3 は、実施例 5 1 ~ 5 3 で得られたクマリンと BiPh-HMM との混合物及び実施例 5 0 で得られた BiPh-HMM-c2- s の蛍光スペクトルを示すグラフである。

20 図 1 1 4 は、実施例 5 1 ~ 5 3 で得られたクマリンと BiPh-HMM との混合物及び実施例 5 0 で得られた BiPh-HMM-c2- s の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 1 5 は、実施例 5 4 で得られたローダミンとクマリンを導入した BiPh-HMM 薄膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

25 図 1 1 6 は、実施例 5 4 で得られたローダミンとクマリンを導入した BiPh-HMM 薄膜が白色発光している状態を示す写真である。

図 1 1 7 は、実施例 5 5 で得られた BiPh-HMM-a-film の X 線回折パターンを示す

グラフである。

図 1 1 8 は、実施例 5 6 で合成したビフェニルシリカ微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

図 1 1 9 は、実施例 5 6 で合成したビフェニルシリカ微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

図 1 2 0 は、実施例 5 6 で合成したビフェニルシリカ微粒子の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 1 2 1 は、実施例 5 6 で合成したビフェニルシリカ微粒子の粉末状態における蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 2 2 は、ビフェニルシリカ微粒子／2-プロパノール分散液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図 1 2 3 は、ビフェニルシリカ微粒子／2-プロパノール分散液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 2 4 は、9, 10-ジフェニルアントラセン／シクロヘキサン溶液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図 1 2 5 は、9, 10-ジフェニルアントラセン／シクロヘキサン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 1 2 6 は、積分蛍光強度を吸光度との関係を示すグラフである。

図 1 2 7 は、BTEBP／2-プロパノール溶液の吸収スペクトルを示すグラフである。

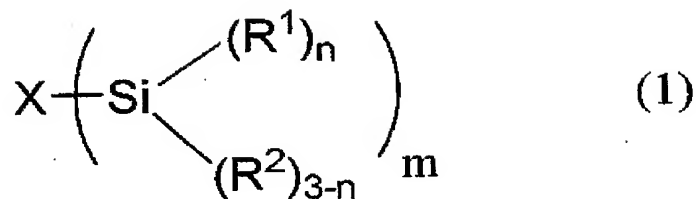
図 1 2 8 は、BTEBP／2-プロパノール溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

本発明の発光材料は、下記一般式（1）：

化 3



で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とするものである。

上記一般式(1)中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子(以下、「蛍光分子」という)を示し、このような蛍光分子としては、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が40～140 kcal/molのものが好ましい。このエネルギー差が上記下限未満では蛍光又は燐光の波長が長すぎるため、利用が困難となる傾向にあり、他方、上記上限を超えると蛍光又は燐光の波長が短すぎて利用が困難となる傾向にある。

このような本発明にかかる蛍光分子としては、具体的には、ベンゼン、ビフェニル、ベンゾフェノン、フルオレン、アントラキノン、ナフタレン、アセナフテン、カルバゾール、トリフェニレン、フェナントレン、アクリジン、アズレン、クリセン、ピレン、アントラセン、ペリレン、ビアセチル、ベンジル、フルオレセイン、エオシン、ローダミンB、それらのフッ素化物等が挙げられ、中でもベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレンが好ましい。

上記一般式(1)中、R¹は、低級アルコキシ基{好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基(RO-) }、ヒドロキシル基(-OH)、アリル基(CH₂=CH-CH₂-)、エステル基(好ましくは炭素数1～5のエステル基(RCOO-))及びハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子、碘素原子)からなる群から選択される少なくとも一つを示し、中でも縮合反応が制御し易いという観点から低級アルコキシ基及び/又はヒドロキシル基が好ましい。なお、同一分子中に複数のR¹が存在する場合、R¹は同一でも異なってもよい。

また、上記一般式(1)中、 R^2 は、低級アルキル基{好ましくは炭素数1～5のアルキル基(R^1)}及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示す。なお、同一分子中に複数の R^2 が存在する場合、 R^2 は同一でも異なっているてもよい。

5 さらに、上記一般式(1)中の n 及び $(3-n)$ はそれぞれケイ素原子(Si)に結合している R^1 及び R^2 の数であり、このような n は1～3の整数を示すが、縮合した後の構造が安定であるという観点から $n=3$ であることが特に好ましい。また、上記一般式(1)中の m は前記蛍光分子(X)に結合しているケイ素原子(Si)の数であり、このような m は1～4の整数を示すが、安定なシロキサンネットワークを形成し易いという観点から $m=2$ であることが特に好ましい。

10 本発明の発光材料は、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を重合せしめてなるものであり、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物として一種のモノマーを重合せしめても、二種以上のモノマーを共重合せしめてもよい。

15 また、本発明の発光材料は、(i)上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、上記一般式(1)中の X が蛍光又は燐光を示さない有機分子である有機ケイ素化合物とを共重合せしめてなるものであってもよく、また、(ii)上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、それ以外のモノマーとを共重合せしめてなるものであってもよい。以下、前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、並びに必要に応じて共重合に供されるモノマーを総称して「モノマー」という。

20 このような蛍光又は燐光を示さない有機分子としては、アルカン、アルケン、アルキン、シクロアルカン等の炭化水素から1以上の水素がとれて生じる1価以上の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、アミド基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、スルホン基、カルボキシル基、エーテル基、アシル基、ビニル基等を有するものであってもよい。また、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物以外のモノマーとしては、アルコキシシラン、アルキ

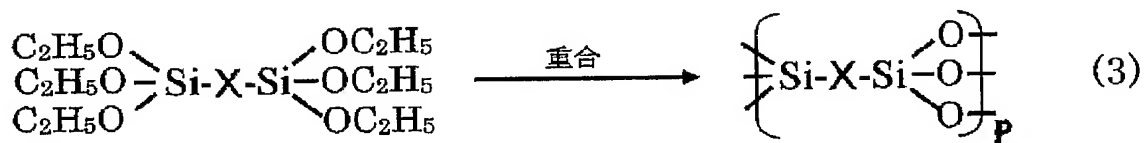
25

ルアルコキシシラン等のケイ素化合物が挙げられ、更にはアルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素等の無機系成分を含む金属化合物であつてもよい。なお、前

5 記(i)又は(ii)のような共重合の場合、共重合せしめる全モノマー中の上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の割合が30%以上であることが好ましい。

上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を重合せしめると、一般式(1)中のSiにR¹が結合している部分においては、加水分解とその後の縮合反応によりシロキサン結合(Si-O-Si)が形成される。この時、一部はシラノール基(Si-OH)となる場合があるが、シラノール基が形成されても発光特性に影響はない。例えば、上記一般式(1)におけるR¹がエトキシ基、nが3、mが2である有機ケイ素化合物を重合せしめる場合の反応式は、以下の一般式

10 (3) :



[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、pは繰り返し単位の数に相当する整数を示す。]

のようになる。なお、pの数は特に制限されないが、一般的には10~1000程度の範囲であることが好ましい。

20

このように上記モノマーを重合せしめてなる重合体は、蛍光分子(X)とケイ素原子(Si)と酸素原子(O)とを主成分として骨格が形成されている有機シリカ系材料であり、蛍光分子に結合しているケイ素原子が酸素原子を介して結合

した骨格（ $-X-Si-O-$ ）を基本とし、高度に架橋した網目構造を有している。

上記モノマーを重合せしめる方法は特に制限されないが、水又は水と有機溶媒との混合溶媒を溶媒として使用し、酸又は塩基触媒の存在下で前記モノマーを加
5 水分解及び縮合反応せしめることが好ましい。ここで好適に用いられる有機溶媒としてはアルコール、アセトン等が挙げられ、混合溶媒とする場合の有機溶媒の含有量は5～50重量%程度であることが好ましい。また、使用される酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸といった鉱酸等が挙げられ、酸触媒を使用する場合の溶液はpHが6以下（より好ましくは2～5）の酸性であることが好ましい。さ
10 らに、使用される塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム等が挙げられ、塩基触媒を使用する場合の溶液はpHが8以上（より好ましくは9～11）の塩基性であることが好ましい。

このような重合工程における前記モノマーの含有量は、ケイ素濃度換算で0.0055～0.33mol/L程度であることが好ましい。また、上記重合工程
15 における諸条件（温度、時間、等）は特に制限されず、用いるモノマーや目的とする重合体等に応じて適宜選択されるが、一般的には0～100℃程度の温度で1～48時間程度の時間前記有機ケイ素化合物を加水分解及び縮合反応せしめることが好ましい。

（蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を有する発光材料）

前記モノマーを重合せしめてなる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）は、通常はアモルファス構造であるが、合成条件により前
20 記蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を有することが可能である。このような周期性は使用するモノマーの分子長に依存するが、5nm以下の周期構造であることが好ましい。この周期構造はモノマーが重合した後も保持される。そして、この周期構造の形成は、X線回折（XRD）測定により $d=5\text{ nm}$ 以下の領域にピークが出現することにより確認することができる。なお、X線回折測定
25

においてこのようなピークが確認されない場合であっても、部分的に周期構造が形成されている場合がある。このような周期構造は、後述する層状構造に伴って形成されるのが一般的であるが、その場合に限定されるものではない。

本発明の発光材料において前記蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造が形成されると、発光強度が大幅に向上する傾向にある。このように周期構造の形成により発光強度が大幅に向上する機構については必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、通常、蛍光分子は高濃度（高密度）状態になると濃度消光を起こし、発光効率が低下する。しかしながら、上記のように蛍光分子が規則的に配列すると、均一なバンド構造が形成されかつ維持され、高濃度でも効率的な発光が可能となり、濃度消光の発生がより十分に抑制されるものと本発明者らは推察する。

このような蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を形成するための好適な合成条件としては、以下の諸条件が挙げられる。

(i) 前記周期構造はモノマー間に働く相互作用により形成されるため、モノマー間の相互作用が大きくなる有機基（X）、すなわちベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセンを用いることが好ましい。

(ii) 溶液のpHが1～3（酸性）又は10～12（塩基性）であることが好ましく、10～12（塩基性）であることがより好ましい。

また、このような周期構造は、S. Inagaki et al., Nature, (2002年)416巻, 304～307頁等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

（多孔体である発光材料）

前記モノマーを重合せしめる際の合成条件を制御することにより、或いは原料に界面活性剤を混合することにより、得られる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）に細孔を形成させることが可能である。前者の場合は溶媒が鋳型となり、後者の場合は界面活性剤のミセル又は液晶構造が鋳型となり、細孔を有する多孔体が形成される。

特に、後述する界面活性剤を用いると、細孔径分布曲線における中心細孔直径が1～30 nmのメソ孔を有するメソ多孔体が得られるので好ましい。なお、前記中心細孔直径とは、細孔容積（V）を細孔直径（D）で微分した値（ dV/dD ）を細孔直径（D）に対してプロットした曲線（細孔径分布曲線）の最大ピークにおける細孔直径であり、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、多孔体を液体窒素温度（-196℃）に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

このようなメソ多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれることが好ましい。この条件を満たすメソ多孔体は、細孔の直径が非常に均一であることを意味する。また、メソ多孔体の比表面積については特に制限はないが、700 m²/g以上であることが好ましい。比表面積は、吸着等温線からBET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出することができる。

さらに、このようなメソ多孔体は、そのX線回折（XRD）パターンにおいて1.5～30.5 nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当するd値の周期構造が試料中にあることを意味する。したがって、1.5～30.5 nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークがあることは、細孔が1.5～30.5 nmの間隔で規則的に配列していることを意味する。

また、このようなメソ多孔体が有する細孔は、多孔体の表面のみならず内部にも形成される。かかる多孔体における細孔の配列状態（細孔配列構造又は構造）は特に制限されないが、2d-ヘキサゴナル構造、3d-ヘキサゴナル構造又は

キュービック構造であることが好ましい。また、このような細孔配列構造は、ディスオーダーの細孔配列構造を有するものであってもよい。

ここで、多孔体がヘキサゴナルの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が六方構造であることを意味する (S. Inagaki et al.,

5 J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 680 (1993)、S. Inagaki et al.,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, p. 1449 (1996)、Q. Huo et al., Science,
268, p. 1324 (1995) 参照)。また、多孔体がキュービックの細孔配列構造を有する
とは、細孔の配置が立方構造であることを意味する (J. C. Vartuli et al.,
Chem. Mater., 6, p. 2317 (1994)、Q. Huo et al., Nature, 368, p. 317 (1994)
10 参照)。また、多孔体がディスオーダーの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置
が不規則であることを意味する (P. T. Tanev et al., Science,
267, p. 865 (1995)、S. A. Bagshaw et al., Science, 269, p. 1242 (1995)、
R. Ryoo et al., J. Phys. Chem., 100, p. 17718 (1996) 参照)。また、前記キュー
15 ビック構造は、 $Pm\bar{3}n$ 、 $Ia\bar{3}d$ 、 $Im\bar{3}m$ 又は $Fm\bar{3}m$ 対称性で
あることが好ましい。前記対称性とは、空間群の表記法に基づいて決定されるも
のである。

このように本発明の発光材料中に細孔がある場合、その多孔体に後述する他の
発光性化合物を吸着（物理的吸着及び／又は化学的結合）させることが可能とな
る。その場合、前述の蛍光分子から他の発光性化合物へのエネルギー移動が起こ
20 るようになり、その蛍光分子本来の発光波長とは異なる波長の発光が生じること
となる。それにより、導入する蛍光分子と発光性化合物との組み合わせに応じて
多色発光が可能となる。また、このような多孔体の細孔壁に前述の周期構造を形
成せしめれば、細孔壁中の蛍光分子から他の発光性化合物へより効率良くエネル
ギー移動が起こるようになり、異なる波長の強い発光を達成することが可能とな
25 る。さらに、このような多孔体の細孔内に後述する電荷輸送材料を導入すること
により、細孔壁中の蛍光分子をより効率的に発光させることが可能となる。前記

メソ多孔体を得るためには、本発明のモノマーに界面活性剤を添加して重縮合することが望ましい。前記モノマーが重縮合する際、添加した界面活性剤が鑄型となってメソ孔ができるからである。

前記メソ多孔体を得る際に用いられる界面活性剤は、特に限定されるものではなく、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性のうちのいずれであってもよく、具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルトリエチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウム等の塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物；脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、一級アルキルアミン等が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上混合して用いられる。

上記の界面活性剤のうち、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤としては、疎水性成分として炭化水素基、親水性部分としてポリエチレンオキサイドをそれぞれ有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤等が挙げられる。このような界面活性剤としては、例えば、一般式 $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$ で表され、 n が 10～30、 m が 1～30 であるものが好適に使用できる。また、このような界面活性剤としては、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸とソルビタンとのエステル、あるいはこれらのエステルにポリエチレンオキサイドが付加した化合物を用いることもできる。

さらに、このような界面活性剤としては、トリブロックコポリマー型のポリアルキレンオキサイドを用いることもできる。このような界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド (EO) とポリプロピレンオキサイド (PO) からなり、一般式 $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ で表されるものが挙げられる。 x 、 y はそれぞれ EO、PO の繰り返し数を表すが、 x は 5～110、 y は 15～70 であることが好ましく、 x は 13～106、 y は 29～70 であることがより好ましい。上記のトリブロックコポリマーとしては、 $(EO)_{19}(PO)_{29}(EO)_{19}$ 、 $(EO)_{13}(PO)_{70}(EO)_{13}$ 、 $(EO)_5(PO)_{70}(EO)_5$ 、 $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$

13、(EO)₂₀(PO)₃₀(EO)₂₀、(EO)₂₆(PO)₃₉(EO)₂₆、(EO)₁₇(PO)₅₆(EO)₁₇、(EO)₁₇(PO)₅₈(EO)₁₇、(EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀、
 (EO)₈₀(PO)₃₀(EO)₈₀、(EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆、(EO)₁₀₀(PO)₃₉(EO)₁₀₀、(EO)₁₉(PO)₃₃(EO)₁₉、(EO)₂₆(PO)₃₆(EO)₂₆
 5 が挙げられる。これらのトリブロックコポリマーはBASF社、アルドリッチ社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望の x 値と y 値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。

また、エチレンジアミンの2個の窒素原子にそれぞれ2本のポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖が結合したスターダイ
 10 ブロックコポリマーも使用することができる。このようなスターダイブロックコポリマーとしては、一般式 $((EO)_x(PO)_y)_2NCH_2CH_2N((PO)_y(EO)_x)_2$ で表されるものが挙げられる。ここで x、y はそれぞれEO、POの繰り返し数を表すが、x は5～110、y は15～70であることが好ましく、x は13～106、y は29～70であることがより好ましい。

15 このような界面活性剤の中では、結晶性の高いメソ多孔体を得ることができることから、アルキルトリメチルアンモニウム $[C_pH_{2p+1}N(CH_3)_3]$ の塩(好ましくはハロゲン化物塩)を用いることが好ましい。また、その場合は、アルキルトリメチルアンモニウム中のアルキル基の炭素数は8～22であることがより好ましい。このようなものとしては、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、
 20 塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化デシルトリメチルアンモニウム、臭化オクチルトリメチルアンモニウム、塩化ドコシルトリメチルアンモニウム等が挙げられる。

前記モノマーの重合体としてメソ多孔体を得る場合、前記界面活性剤を含有する溶液中で前記モノマーを重合反応せしめるが、その溶液中の界面活性剤の濃度は0.05～1mol/Lであることが好ましい。この濃度が前記下限未満であ
 25

ると細孔の形成が不完全となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると未反応で溶液中に残留する界面活性剤の量が増大して細孔の均一性が低下する傾向にある。

また、このようにして得られたメソ多孔体に含まれる界面活性剤を除去してもよい。このように界面活性剤を除去する方法としては、例えば、(i)界面活性剤に対する溶解度が高い有機溶媒（例えば、エタノール）中に前記メソ多孔体を浸漬して界面活性剤を除去する方法、(ii)前記メソ多孔体を300～1000℃で焼成して界面活性剤を除去する方法、(iii)前記メソ多孔体を酸性溶液に浸漬して加熱し、界面活性剤を水素イオンに交換せしめるイオン交換法、等を挙げることができる。

また、このようなメソ多孔体は、特開2001-114790号公報等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

このように本発明の発光材料を多孔体にするメリットとしては、(i)細孔内に他の発光性化合物を導入することにより、細孔壁の励起エネルギーが効率的に発光性化合物に移動して多色発光が可能になること、(ii)細孔内に導入された発光性化合物の耐久性が向上すること、更には(iii)発光層の屈折率が小さくなることにより光の取り出し効率を向上させることができるというメリットがある。例えば、ガラス基板上にITO電極層とその上に発光層を形成した場合、発光層から発した光が、発光層とITO層との界面、ITO層とガラス基板との界面、あるいはガラス基板と空気との界面で反射し、外への取り出し効率が低下するという問題がある。一般に、発光層の屈折率が空気の屈折率に近い方が光の取り出し効率が高いと言われており、発光材料を多孔体化することで、屈折率を空気に近づけることができる。

（他の発光性化合物を更に備える発光材料）

本発明の発光材料が他の発光性化合物を更に備える構造としては特に限定されないが、非多孔質又は多孔質の本発明の発光材料において、他の発光性化合物

が、吸着、結合、充填、混合のいずれかの状態となってもよい。吸着とは、非多孔質の発光材料の場合は発光材料の粒子あるいは膜の表面、多孔質の発光材料の場合は、発光材料の細孔内あるいは細孔外表面に発光性化合物が付着した状態を言う。結合とは、この付着が化学結合を伴う場合をさす。充填とは、多孔質の発光材料の細孔内に他の発光性化合物が存在する状態で、この場合細孔内表面に付着していなくてもよい。細孔内に他の発光性化合物以外の物質が充填されており、その物質中に他の発光性化合物が含まれていてもよい。他の発光性化合物以外の物質には界面活性剤等がある。混合とは、非多孔質又は多孔質の発光材料と他の発光性化合物が物理的に混ざった状態をさす。この時に、発光材料と他の発光性化合物以外の別の物質を更に混合してもよい。

他の発光性化合物を更に備える方法としては特に限定されないが、非多孔質又は多孔質の発光材料と他の発光性化合物を混合する方法がある。この時に他の発光性化合物を適当な溶媒に溶解させてから混合するとより均一な混合ができ、効率的に発光させることができる。

また、発光材料を合成すると同時に他の発光性化合物を導入する方法がある。すなわち、前記モノマーに他の発光性化合物を添加して重合する。この場合、界面活性剤を更に添加して重合してもよい。界面活性剤を添加した場合は、界面活性剤の鑄型効果により重合体中に多孔体構造が形成されるが、細孔内には界面活性剤と他の発光性化合物が充填されており、実質的な細孔は存在しない。他の発光性化合物の量は、特に制限されないが、前記モノマーに対し1～10モル%を添加すれば十分に骨格のエネルギーを発光性化合物に移動させることができる。

その他の発光性化合物を備えた重合体においては、前記モノマーの重合体から成る骨格が効率的に光を吸収し、そのエネルギーを他の発光性化合物に効率的に移動させることができることから、他の発光性化合物に基づく異なる波長の発光を得ることができる。この時、前記モノマーの重合体から成る骨格は光捕集アンテナの役割を果たし、捕集した光エネルギーを他の発光性化合物に集中的に注入

できることから、効率が高く且つ強い発光を実現することができる。

本発明にかかる有機ケイ素化合物の重合体に他の発光性化合物を吸着、結合、充填又は混合（以下、場合により「添着」と総称する）させる方法は、特に限定されず、通常の方法が使用できる。例えば、添着する他の発光性化合物の溶液を
5 前記重合体に対して散布、含浸又は浸漬させた後、乾燥するという方法が使用できる。この際、必要に応じて洗浄してもよい。また、添着あるいは乾燥の際、減圧あるいは真空脱気してもよい。このような添着により他の発光性化合物は前記重合体の表面に付着又は細孔に充填され、あるいは吸着される。このような有機ケイ素化合物と他の発光性化合物の種類、組成及び両化合物の距離や結合強度、
10 界面活性剤の有無等に応じて多色発光の原理は同一ではないが、組み合わせに応じて多色発光が可能になる。本発明の発光材料において、前記有機ケイ素化合物の重合体に添着する他の発光性化合物は、単独あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

本発明の発光材料が前記多孔体である場合、前述のように、その多孔体に他の
15 発光性化合物を吸着（物理的吸着及び／又は化学的結合）させることが好ましい。

このような多孔体に吸着している他の発光性化合物を備えている場合、他の発光性化合物は多孔体表面、特に細孔内壁表面に吸着していることが好ましい。このような吸着は、他の発光性化合物と多孔体表面に存在する官能基との相互作用によって生じている物理的吸着であってもよいが、他の発光性化合物の一端が多
20 孔体表面に存在する官能基と化学的に結合することによって固定化されていてもよい。なお、後者の場合、他の発光性化合物がその一端に、多孔体表面に存在する官能基と化学的に結合する官能基（例えば、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、モノアルコキシシリル基、トリクロロシリル基等）を備えていることが好ましい。

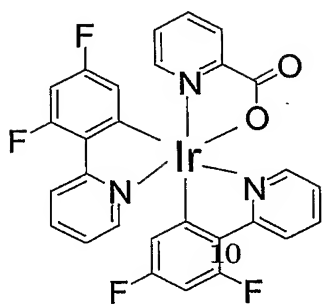
25 多孔体に他の発光性化合物を吸着させる方法としては、他の発光性化合物を溶解せしめた有機溶剤溶液（例えば、ベンゼン、トルエン等）に多孔体を浸漬し、

0～80℃程度の温度で1～24時間程度攪拌する方法が好適であり、それによって他の発光性化合物が多孔体に物理的吸着及び／又は化学的結合により吸着（固定化）されることとなる。

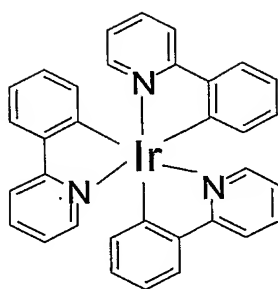
このような他の発光性化合物としては、特に制限されず、ポルフィリン類、アントラセン類、アルミニウム錯体、希土類元素又はその錯体、フルオレセイン、ローダミン（B，6G等）、クマリン、ピレン、ダンシル酸、シアニン色素、メロシアニン色素、スチリル色素、ベンズスチリル色素等の光機能性分子が挙げられる。また、多孔体に吸着される他の発光性化合物の量も特に制限されないが、多孔体100重量部に対して20～80重量部程度であることが一般的に好ましい。

また、本発明にかかる他の発光性化合物としては燐光材料が好ましく、このような燐光材料には、蛍光材料と比較して吸収と発光波長の差が大きいものがある。したがって、このような燐光材料を使用することによって、短波長の紫外光を吸収して長波長の赤色発光を効率的に出すことが可能となる。このような燐光材料を紫外光領域に発光を有する有機ケイ素化合物と組み合わせることによって、青色から赤色に渡る幅広い波長領域の発光が可能となる。使用する燐光材料としては、特に限定されないが、室温において比較的高効率の発光が可能な以下の構造式のものが好適なものとして挙げられる。

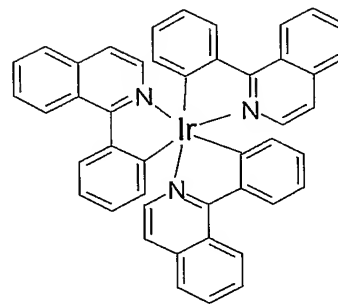
化5



FIrpic (水色)

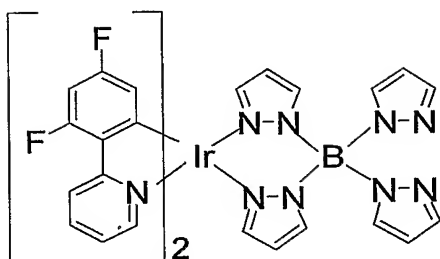


Ir(ppy)3 (緑色)



Ir(piq)3 (赤色)

15



20

FIr6 (青色)

(薄膜状である発光材料)

前記モノマーを重合せしめてなる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）の形態は、通常は粒子状であるが、薄膜状、更にはその薄膜を所定のパターンニングしたパターン状とすることも可能である。

25

このように薄膜状の発光材料を得る場合、先ず、前記モノマーを酸性溶液（塩酸、硝酸等の水溶液又はアルコール溶液等）中で攪拌することにより反応（部分加水分解及び部分縮合反応）せしめてその部分重合体を含むゾル溶液を得る。このようなモノマーの加水分解反応はpHが低い領域で起こりやすいことから、系のpHを低くすることにより部分重合を促進することができる。このとき、pHは2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。また、その際の反応温度は15～25℃程度とすることができ、反応時間は30～90

30

分程度とすることができる。

次に、このゾル溶液を各種のコーティング方法で基板に塗布することにより、薄膜状の発光材料を作製することができる。なお、各種のコーティング方法としては、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター等を用いて塗布することができ、また、ディップコーティング、スピンのコーティング、スプレーコーティング等も可能である。さらに、ゾル溶液をインクジェット法により塗布することにより、基板にパターン状の発光材料を形成することも可能である。

次いで、得られた薄膜を70～150℃程度に加熱して乾燥せしめ、前記部分重合体の縮合反応を進めて三次元的な架橋構造を形成させることが好ましい。得られる薄膜の平均膜厚は1 μm以下であることが好ましく、0.1～0.5 μmであることがより好ましい。膜厚が1 μmを超える場合は、電界による発光効率が減少する傾向にある。

なお、このような薄膜中に前述の周期構造を形成せしめれば、薄膜中の蛍光分子が周期構造を形成することによって薄膜からの発光強度をより向上させることができる。また、前記ゾル溶液に前述の界面活性剤を添加することにより、薄膜中に規則的な細孔構造を形成することが可能となる。このように薄膜が多孔体である場合、その多孔体に前記他の発光性化合物を吸着させることが可能となり、それによって蛍光分子本来の発光波長とは異なる波長の発光を生じさせることが可能となる。

また、このような薄膜状の発光材料は、特開2001-130911号公報等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

(層状物質である発光材料)

前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)の形態として、1層の厚さが10 nm以下のナノシートが積層してなる層状物質とすることも可能である。すなわち、前記モノマーを前記界面活性剤の存在下で重合反応(加水分解及び縮合反応)せしめる際に、合成条

件を制御することによりこのような層状物質を得ることができる。

このように本発明の発光材料を層状物質にすると、溶媒に浸漬させることによってナノシートを膨潤させることが可能となり、薄膜（好ましくは1層の厚さが10nm以下のナノシート）を容易に作製することができるようになる。

5 (電荷輸送材料を更に備える発光材料)

本発明の発光材料は、前記モノマーを重合せしめてなる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）に加えて更に電荷輸送材料を備えていてもよい。このような電荷輸送材料としては、正孔輸送材料と電子輸送材料がある。前者の正孔輸送材料としては、ポリ（エチレンージオキシチオフエン）
10 /ポリ（スルホン酸）[PEDOT/PSS]、ポリビニルカルbazool(PVK)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体(PPV)、ポリアルキルチオフエン誘導体(PAT)、ポリパラフェニレン誘導体(PPP)、ポリフルオレン誘導体(PDAF)、カルbazool誘導体(PVK)等のポリマー系と、図1に示した各種の低分子系の正孔輸送材料が挙げられる。また、後者の電子輸送材料としては、アルミニウム錯体、オキサジアゾール、オリゴフェニレン誘導体、フェナンスロリン誘導体、シロール系化合物等が
15 挙げられる。なお、このような電荷輸送材料の量は特に制限されないが、前記重合体100重量部に対して20～80重量部程度であることが一般的に好ましい。

このような電荷輸送材料を前記の薄膜状の発光材料と組み合わせる場合、前記
20 ゾル溶液に電荷輸送材料を混合し、基板に薄膜状に塗布すればよい。このように電荷輸送材料と組み合わせることにより、電気による効率的な発光が可能となる。なお、このような混合体の構造としては、電荷輸送材料のマトリックス中に前記重合体が海島状に分散している構造であっても、前記重合体と電荷輸送材料とが均一に分散している構造であってもよい。

25 また、電荷輸送材料を前記の層状物質である発光材料と組み合わせる場合、層状物質を構成するナノシートを分離せしめて電荷輸送材料中に分散させること

により、電気による効率的な発光が可能となる。

さらに、電荷輸送材料を前記の粒子状の発光材料と組み合わせる場合、この粒子を電荷輸送材料中に分散させることにより、電気による効率的な発光が可能となる。なお、このような粒子状の発光材料の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、光の散乱が起こらない 100 nm 以下であることがより好ましい。

実施例

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、蛍光又は燐光スペクトルの測定や励起スペクトルの測定には、JASCO製のFP-6600 Spectrofluorometerを使用した。また、蛍光又は燐光スペクトルの縦軸の強度 (Intensity) は、エネルギー量で表示してある。

<フェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例1)

イオン交換水(500g)と6規定NaOH水溶液(40g, 200mmol NaOH)の混合液にオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド(ODTMA、 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ 、東京化成製)(16.665g, 47.88mmol)を $50\sim 60^\circ\text{C}$ で溶解させた。その溶液に1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン(BTEB、アズマックス製)(20g, 49.67mmol)を激しく攪拌しながら室温で加えた。その混合液を超音波器に20分かけて、分離していた疎水性のBTEBを水溶液中に分散させ、室温で20時間攪拌し続けた。その溶液を 95°C で20時間オイルバス中に静置した。生成した白い沈殿をろ過して乾燥することにより、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(8.22g)を得た。1gの前駆物質を9gの36% HCl 水溶液を加えたエタノール(250ml)に分散させ、 70°C で8時間加熱攪拌することにより、前駆物質中の界面活性剤を溶媒で抽出して、0.69gのフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)を得た。

(実施例2)

水50gとNaOH4gの混合溶液を攪拌し、その中にBTEB2gを素早く入れた。その後20分間超音波にかけた。この時点で溶液が濁り始めた。そして常温で24時間攪拌をすると半透明な液体となった。その後98℃で20時間還流静置した。温度をかけてから溶液が白く濁り始め、その後徐々に沈殿物が生じてきた。その沈殿をろ過して、室温で乾燥して白色の粉末であるフェニルシリカ複合材料(Ph-Si)を得た。

(実施例3)

トリブロックコポリマーであるpoly(ethylene oxide)₂₀-poly(propylene oxide)₇₀-poly(ethylene oxide)₂₀; (P123: Mav=5800)としてアルドリッチ社製のものを使用した。0.99gのP123を36mlのイオン交換水に溶解させた後、200mlの塩酸(36wt%)を加えた。0℃(氷浴中)においてこの溶液にBTEB1.01gを加え、1時間攪拌した後、35℃で20時間、加熱攪拌した。これを密閉容器に移し、100℃で24時間、さらに加熱した。室温まで放冷した後、ろ過、洗浄、乾燥させ、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質を得た。この前駆物質を60倍量のエタノールに分散させ、1時間以上攪拌した後、ろ過、乾燥した後、空气中、350℃で2時間焼成することにより0.3gのフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-a)を得た。

実施例1で得られたPh-HMM-cと実施例2で得られたPh-SiのX線回折パターンを図2に示す。テンプレートとしてC₁₈TMA⁺Cl⁻を添加して合成したPh-HMM-cにおいては、2θ=1~3°にメソ構造(2Dヘキサゴナル)を示すピークとともに、骨格内のベンゼンの周期性を示す7.6、3.8、2.5nmのピークが確認できた。界面活性剤を添加せずに合成したPh-Siはメソ構造を示すピークは見られなかったが、骨格内のベンゼンの周期性を示すピークは確認できた。また、それぞれの細孔構造を調べるために、N₂吸着等温線を測定した。図3にPh-HMM-cのN₂吸着等温線を示す。吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認され、細孔径と比表面積はそれぞれ、3.0nm、835m²/gであった。しかしながら、Ph-Siにおいては比表面積は小さく、メソ細孔を有していないことが確認できた。以上

の結果より、Ph-HMM-cは細孔構造及びベンゼンの周期構造をともに有し、Ph-Siは細孔構造はないが、骨格にベンゼンの周期構造を有した材料であることが確認できた。

一方、図4に実施例3において酸性条件下で合成したPh-HMM-aのX線回折パターンを示す。2 θ =0.5~1°にメソ構造を(2Dヘキサゴナル)を示すピークが見られた。しかし、骨格内のベンゼンの周期性を示すピークは見られなかった。また、図3に示したN₂吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認され、細孔径、比表面積はそれぞれ、6.3nm、773m²/gであった。以上の結果から、酸性条件下でP123をテンプレートとして合成したPh-HMM-aは、規則的な細孔構造を有しているものの、細孔骨格内のベンゼンの周期性はないことが確認できた。

実施例1~3における合成条件並びに得られた試料の構造について表1に示す。

表1

実施例	試料名	合成条件		構造	
		界面活性剤	酸/塩基性	メソ構造	ベンゼン周期性
1	Ph-HMM-c	C18TMACl	塩基性	○	○
2	Ph-Si	なし	塩基性	×	○
3	Ph-HMM-a	P123	酸性	○	×

図5に、実施例2で得られたPh-SiのSEM写真を示す。この物質の粒径は約100nmであることが確認できた。また、Ph-Siは500℃まで構造を保持することが熱重量分析により確認された。

実施例1~3で得られた各試料の可視吸収スペクトルを図6に示す。Ph-HMM-aの吸収スペクトルはブロードで、最大吸収波長(λ_{max})は285nmであった。またその吸収末端は550nm(2.3eV)の長波長まで観測された。一方、Ph-HMM-cの吸収スペク

トルはPh-HMM-aの λ_{\max} と同じ285nmと240nmに大きな吸収が見られた。ピーク幅はPh-HMM-aに比べ狭く、吸収末端は310nm(4.0eV)であった。なお、Ph-HMM-aにおいても240nmのピークは存在していると考えられるが、ピークがブロードなため、280nmと重なっているものとする。またPh-Siにおいては、Ph-HMM-cと同様な吸収スペクトルが得られたことから、この吸収スペクトルの差は各試料の細孔構造ではなく、骨格中のベンゼンの周期性に強く依存するとしていることが確認された。

図7には実施例1～3で得られた各試料の蛍光スペクトルを示す。メソ細孔構造を有しているものの、骨格中にベンゼンの周期性がほとんどないPh-HMM-aにおいては、強い蛍光を示さなかった。これはPh-HMM-aの以下の特性から説明できる。まず、Ph-HMM-aにおいては、UV吸収末端が長く、ブロードであったということから、励起状態において様々なエネルギー準位が存在していることが予想される。そのため、260nmで励起された後、基底状態に戻るときに、様々な準位を経るためにその蛍光が弱くなったと考えられる。また骨格内のベンゼンの規則性が低いためにエキシマーが形成されることによる消光や、熱となってエネルギーが系の外へ出てしまった可能性も考えられる。

一方、メソ細孔構造を有し、骨格内にベンゼンの周期性も有するPh-HMM-c、並びにメソ細孔を持たないがベンゼン周期性を有するPh-Siにおいては、微弱な励起光であっても、発した蛍光の強度は強かった。また、UV-vis吸収スペクトルにより280nmに鋭い吸収が見られたが、興味深いことに310nm以上の吸収波長は観測されなかった。基底状態および励起状態間での準位が縮退していること、つまりそれぞれのバンドが狭くなっていることを示している。このような理由によって、骨格内のフェニル基の規則的な配列により、フェニル基でのエネルギー移動が安定的に起っていることが確認された。また、Ph-HMM-cとPh-Siにおいて、微弱な励起光にも関わらず蛍光を示した別の理由として量子井戸効果が挙げることができる。つまり、Ph-HMM-cとPh-Siはともにフェニル基とシリケート層が交

互に並んだ規則的な構造を形成していることから、260nmで励起したとき、吸収エネルギーが高いシリケート層には励起されず、フェニル基の層のみに光が作用する。その励起されたフェニル基の層が光吸収に寄与しないシリケート層に挟まれているために、光がフェニル基層内に閉じ込められ、その結果ベンゼンシリカが強い蛍光を発したとも考えられる。

<ビフェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例 4～5)

イオン交換水 (3.3mol) と6規定NaOH水溶液 (30.4mmol) の混合液に ODTMA (3.2mmol) を50～60℃で溶解させた。その溶液に4,4'-ビストリエトキシシリルビフェニル (BTEBP、アズマックス製) (2.5mmol) を激しく攪拌しながら室温で加え、更に室温で20時間攪拌し続けた。その溶液を95℃で22時間オイルバス中に静置した。生成した白い沈殿をろ過して乾燥することにより、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質 (BiPh-HMM-c-s) を得た。0.75gの前駆物質を 3.1gの2M塩酸水溶液を加えたエタノール (150ml) に分散させ、室温で8時間攪拌することにより、前駆体中の界面活性剤を溶媒で抽出して、ビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-c) を得た。

(実施例 6)

水 (120ml) とNaOH (6g) の混合溶液を攪拌し、その中にBTEBP2gを素早く入れた。その後20分間超音波にかけた。この時点で溶液はまだ透明のままでBTEBPと水が二層に分離していた。そして常温で24時間攪拌をすることで均一な透明な溶液となった。その後98℃で72時間還流静置した。24時間後以降からは白濁し始め、沈殿が起きてきた。固形分をろ過した後、室温で乾燥して、粉末であるビフェニルシリカ複合材料 (BiPh-Si-Base) を得た。

(実施例 7)

水36g (2mol) に12N HClを2ml添加した酸性溶液に、BTEBP0.6g (1.25mmol) を加え、20分間超音波処理を行った後、室温で24時間攪拌した。そして得られた混合

液を35℃で24時間攪拌し、ろ過、洗浄後、白色粉末を得た。合成の混合比はBTEBP : H_2O : HCl = 1 : 412 : 4.8であった。この白色粉末を空气中、300℃で2時間焼成することによって、目的のビフェニルシリカ複合材料 (BiPh-Si-Acid) を得た。

(実施例 8 ~ 9)

5 BTEBP (1.2g) を P123 (0.99g) と 2N塩酸水溶液 (40ml) の混合溶液に激しく攪拌しながら加えた。混合温度は30℃とした。この混合液を30℃で20時間攪拌した後、室温で48時間放置した。次に、この混合液をテフロン製のオートクレーブに入れて、100℃で24時間加熱した。固形分をろ過して、室温で乾燥することにより界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質 (BiPh-HMM-a-s) を得た。この前駆物質0.5gをエタノール (200ml) と 2N塩酸水溶液 (0.5g) の混合液に加え、室温で8時間攪拌した。この操作もう 1 回繰り返して、界面活性剤を完全に除去したビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-a) を得た。

15 実施例 4 で得られた BiPh-HMM-c の X線回折パターンを図 8 に、実施例 5 で得られた BiPh-HMM-c-s の X線回折パターンを図 9 に示す。いずれも、 $2\theta = 1 \sim 3^\circ$ にメソ構造 (2Dヘキサゴナル) を示すピークとともに、骨格内のビフェニルの周期性を示す 1.19nm のピークが確認できた。また、実施例 4 で得られた BiPh-HMM-c の細孔内構造を調べるために、 N_2 吸着等温線を測定した結果を図 10 に示す。吸着等温線は IV 型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認された。BiPh-HMM-c の細孔径と比表面積はそれぞれ、3.0nm、709 m^2/g であった。

20 実施例 6 で得られた BiPh-Si-Base の X線回折パターンを図 11 に、実施例 7 で得られた BiPh-Si-Acid の X線回折パターンを図 12 に示す。これらにおいては、低角側のメソ構造を示すピークが見られず、ビフェニルの周期性を示す 1.19nm のピークのみ見られた。このことから、界面活性剤なしで合成したビフェニルシリカ複合材料も、ビフェニル基が規則的に配列した構造を有することが確認された。実施例 6 で得られた BiPh-Si-Base の SEM 写真を図 13 に示す。この SEM 写真から、実施例 6 で得られた BiPh-Si-Base の 1 次粒子径は 100nm 以下と非常に

25

ると考えられるが、ピークがブロードなため、280nmと重なっているものと考えられる。

図19に実施例4～9で得られた各試料に対し、300nmの励起光で測定した蛍光スペクトルを示す。ビフェニルの規則性の低いメソ多孔体BiPh-HMM-aは強い蛍光を示さなかった。しかし、高いビフェニルの周期構造を有するメソ多孔体BiPh-HMM-cにおいては、強い蛍光を示した。BiPh-HMM-cについては、試料に励起光(250nm)を照射した時に青く光るのが確認された。ビフェニル($C_6H_5-C_6H_5$)と比較すると、BiPh-HMM-cの蛍光強度の増加と最大発光波長の可視光側へのレッドシフトが確認された。またベンゼンシリカと比較した場合、 π 共役の違いによる最大発光波長がレッドシフト、および蛍光強度の増加も見られてた。これは蛍光強度の増加はビフェニレンの量子収率(0.69)がベンゼン(0.29)より高いためであると考えられる。

一方、メソ細孔内に界面活性剤を含有したままのPh-HMM-a-sとBiPh-HMM-c-sは、界面活性剤を除去したメソポーラス物質よりも強い蛍光を示することが分かった。これはテンプレート(界面活性剤)がメソ細孔内に導入されたままであることによって、酸素がビフェニル基に接触できず、酸素による消光が抑えられたためと考える。

また、テンプレートなしで合成したBiPh-Siはどちらとも強い蛍光強度を示した。しかし、酸性条件で合成したBiPh-Si-Acidの方がBiPh-Si-Baseよりも蛍光強度は強かった。これは酸性条件で合成したBiPh-Si-AcidはBiPh-Si-Baseよりもビフェニルの配向が高いためと考えられる。

<薄膜状発光材料の合成と発光特性試験(1)>

(実施例10)

エタノール(EtOH)2gに、イオン交換水0.09g、2N塩酸水溶液 $10\mu l$ を添加し、均一溶液とした。この溶液に、BTEBP0.6gを攪拌しながら加えた。1時間室温下で攪拌した後、界面活性剤であるBrij76($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$)0.43gを2gのEtOHに溶解させた

溶液を添加して、更に1時間攪拌し、透明なゾル溶液を得た。ゾル溶液の組成は、BTEBP : Brij76 : H₂O : HCl : EtOH = 1 : 0.48 : 4 : 0.016 : 69.4であった。このゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。なお、ディップ条件は、ディップ速度2cm/min、浸漬時間2分とした。

実施例10で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜（BiPh-HMMc-s-film）のX線回折パターン、蛍光スペクトル、並びに254nmのバックライトを照射した時の薄膜の発光状態を示す写真を図20、図21及び図22にそれぞれ示す。X線回折パターンにはd=6.4nmに強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された（図20）。しかし、ビフェニルの周期構造に対応するd=1.19nmのピークは観察されなかった。蛍光スペクトルには380nmを中心に強い発光が確認された（図21）。また、薄膜に254nmのライトを照射すると青く光るのが確認された（図22）。

（実施例11～13）

エタノール(EtOH)2g、イオン交換水0.09gの混合溶媒に、2N HClを10μl添加した。この溶液に、BTEBP0.6gを激しく攪拌しながら添加し、室温下で30分攪拌した。ここに、界面活性剤であるBrij76 (C₁₈H₃₇(EO)₁₀) 0.43gを2gのEtOHに溶解させた溶液を加え、更に30分攪拌し、透明なゾル溶液を得た。ゾル溶液の組成は、BTEBP:Brij76:H₂O:HCl:EtOH=1:0.48:4:0.016:69.44であった。このゾル溶液を2.65gのEtOHで希釈し、溶液Aを調製した。一方、ポリビニルカルバゾール(PVK)0.01gを5gのテトラヒドロフランに溶解させ、溶液Bを調製した。

得られるPVK含有ビフェニルシリカ複合材料の薄膜（PVK/BiPh-HMM膜）におけるPVKとBiPh-HMMの含有割合（固形分）が表3に示す組成（重量基準）となるように、所定量の溶液A、Bを混合して混合溶液を調製し、得られた混合溶液を回転数3000rpm、回転時間30sでスピンコートを行うことによって、ガラス基板上に均一なコート膜（膜厚：100～300nm）を得た。なお、実施例11においては2.65g

のEtOH希釈を行わず、ディップコート法によってコート膜を調製した。

表 3

実施例	PVK/BiPh-HMM 固形分	膜厚 (nm)
1 1	0/1	≒450
1 2	1/1	≒100
1 3	3.2/1	≒300

5 実施例 1 1 で得られた試料 1、実施例 1 2 で得られた試料 2、実施例 1 3 で得られた試料 3 にそれぞれ 254nm のバックライトを照射した時の薄膜の発光状態を示す写真を図 2 3 に示す。いずれの試料においても強い発光が確認された。実施例 1 1 ～ 1 3 で得られた試料 1 ～ 3 のそれぞれの蛍光スペクトルを図 2 4 に示した。

10 <従来の発光材料との発光特性の比較試験>

(比較例 1 ～ 3)

本発明の発光材料と従来からある代表的な発光材料の発光スペクトルとを比較するため、従来からある代表的な発光材料として以下の 3 種類の発光材料を用いた。これらの発光物質の粉末とガラス基板に形成したコート膜 (膜厚: 200nm) を用意した。なお、コート膜については、各発光材料をスパッタ法により製膜した。

比較例 1 : Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine (NPB)

比較例 2 : 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl (CBP)

比較例 3 : Poly(9-vinylcarbazole) (PVK)。

20 実施例 5 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (界面活性剤含

有、BiPh-HMM-c-s) の粉末と、比較例 1 ~ 3 の発光材料の粉末の蛍光スペクトルを測定し、得られた結果を図 2 5 に示す。なお、励起波長はBiPh-HMM-c-sに対しては300nm、CBP、NBP、PVKに対しては365nmとした。

また、実施例 1 0 で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜

(BiPh-HMM-c-s-film) と、比較例 1 ~ 3 の発光材料の薄膜の蛍光スペクトルを測定し、得られた結果を図 2 6 に示す。なお、励起波長はBiPh-HMM-c-s-filmに対しては300nm、CBP、NBP、PVKに対しては256nmとした。

図 2 5 及び図 2 6 に示した結果を比較すると、本発明の発光材料であるBiPh-HMM-c-s及びBiPh-HMM-c-s-filmのいずれも、従来の発光材料と同等あるいはそれ以上に強く発光していることが確認された。

<モノマー溶液の発光特性との比較試験>

(比較例 4)

ジクロロメタンとモノマー試薬である1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン(BTEB) とを図 2 7 に示す各混合割合 (単位はmM) で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図 2 7 に示す。

(比較例 5)

ジクロロメタンとモノマー試薬である1,4-ビストリエトキシシリルビフェニル(BTEBP) とを図 2 8 に示す各混合割合 (単位はmM) で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図 2 8 に示す。

BTEBとBTEBPともに蛍光強度において極大を示す濃度があった。その極大となる濃度前後での消光の原因は、試料の濃度が高い時では濃度消光であり、試料濃度が薄い時では分子数のそのもの発光の減少によるものである。

(比較例 6)

ジクロロメタンとモノマー試薬であるSi源を含まないベンゼンとを図 2 8 に示す各混合割合 (単位はmM) で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図 2 9 に示す。

(比較例 7)

ジクロロメタンとモノマー試薬であるSi源を含まないビフェニレンとを図 30 に示す各混合割合（単位はmM）で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図 30 に示す。

- 5 図 31 に示す最大蛍光強度と濃度との関係から明らかなように、ベンゼンとビフェニレンの最大発光強度は、Si源を含んでいるBTEBとBTEBPよりもともに低かった。これは置換基による影響であると考えられる。

- 10 また、すべての試料の最大発光波長（ λ_{\max} ）を濃度に対してプロットした結果を図 32 に示す。シリカ源を有するBTEBとBTEBPの最大発光波長は、低濃度において大きくブルーシフトした。にもかかわらずベンゼンとビフェニレンではその現象は見られなかった。この違いはBTEBとBTEBPの置換基がエトキシ基を有しているために、高濃度においては分子会合体を形成することによる影響であると考えられる。

- 15 次に、実施例 5 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-c-s) の粉末と実施例 9 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-a-s) の粉末とモノマーであるBTEBPの溶液の蛍光スペクトルを測定し、その結果を図 33 に示す。その結果、実施例 5 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度がモノマー溶液の最大蛍光強度よりも約 10 倍高く、実施例 9 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度もモノマー溶液の最大蛍光強度より高いことが確認できた。

- 20 図 34 には、BTEBP溶液の蛍光強度の濃度変化と、実施例 5 及び 9 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度の濃度変化との比較を示す。なお、BiPh-HMM中のビフェニル基密度は、1000mMのビフェニル濃度に相当する。1000mMのビフェニルモノマーでは完全に濃度消光が起こっているにもかかわらず、ビフェニルが規則的に配列した実施例 5 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-c-s) では強い蛍光を示すことが確認された。一方、

ビフェニルの規則構造が見られない実施例 9 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-a-s) ではBTEBP溶液と同程度の蛍光強度しか示さず、BiPh-HMM-c-sの強い蛍光にはビフェニルの特異な配列構造が影響していることが確認された。

5 <層状フェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例 1 4)

イオン交換水 (500g) と 6 規定 NaOH 水溶液 (40g, 200mmolNaOH) の混合液に ODTMA (16.665g, 47.88mmol) を 50~60℃ で溶解させた。その溶液に BTEB (20g, 49.67mmol) を激しく攪拌しながら室温で加えた。その混合液を超音波器に 20 分かけて、分離していた疎水性の BTEB を水溶液中に分散させ、室温で 20 時間攪拌し続けた。固形分をろ過して乾燥し、層状フェニルシリカ複合材料 (9.5 g) を得た。

図 3 5 に得られた層状フェニルシリカ複合材料の粉末 X 線回折パターンを示す。2θ=10° 以下の低角域に、d=37.2 Å と 18.6 Å の明確な回折ピークが観察されたことから、この物質は層状構造をしていることが確認された。更に、広角域には d=4.2 Å のピークが観察されることから、フェニル基が規則的に配列した構造が形成されていることが確認された。

図 3 6 に得られた層状フェニルシリカ複合材料の²⁹Si MAS NMR スペクトルを示す。d=-72.7 と -81.2ppm に 2 本のシグナルが観察されるが、それぞれは T2[SiC(OH)(OSi)₂] と T3[SiC(OSi)₃] に帰属される。これらの結果から、得られた層状フェニルシリカ複合材料は図 3 7 に示したように、1 枚のフェニルシリカのシートの厚さが約 10 Å の層状構造をしていることが確認された。また、図 3 8 に示した蛍光スペクトル (励起光波長: 260nm) から明らかなように、得られた層状フェニルシリカ複合材料は強い蛍光を示すことが確認された。

25 <層状ビフェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例 1 5)

4. 5gのODTMAを水50mlに溶解させ、800 μ lの6規定NaOH水溶液を加えた。この溶液を氷冷により4℃に冷却してから2gのBTEBPを加え、超音波処理を20分を行い、氷冷しながら24時間攪拌を行った。白色の沈殿が生成したので、それをろ過により回収し、乾燥して層状ビフェニルシリカ複合材料 (8.9 g) を得た。

5 図39に得られた層状ビフェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示す。図39に示したXRDパターンから、この試料は層間距離が30.0 Åの層状構造をしていることが確認された。この層間距離は、ちょうど界面活性剤のモノレイヤーと架橋有機シランからなる層状構造に相当していた。

次に、得られた層状ビフェニルシリカ複合材料 (0.08 g) にトルエン (10 μ l) を垂らし、再度粉末X線回折パターンを測定した。図40に示したXRDパターンから明らかなように、層間の拡張が観察された。このことから、得られた層状ビフェニルシリカ複合材料においては、ビフェニルシリカのナノシートをばらばらに分散させることが可能であることが確認された。また、図41に示した蛍光スペクトル (励起光波長: 300nm) から明らかなように、得られた層状ビフェニルシリカ複合材料は強い蛍光を示すことが確認された。

<アントラセンの導入と発光特性試験>

(実施例16～18)

9,10-ビストリエトキシシリルアントラセン(BTEA)はアズマックスから購入したものを使用した。実施例1で得られたフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (Ph-HMM-c) を用い、その細孔表面の-OH基にBTEAを以下の方法によって修飾せしめた。すなわち、トルエン溶媒 (65ml) にBTEA (0.1～0.8 g) を溶解させた後、その中にPh-HMM-c (1 g) を分散させ、50℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで放置した後、濾過し、得られた固体をアセトン、ジエチルエーテルで洗浄して乾燥させ、少し黄色みがかった粉末を得た。このようにして、Ph-HMM-c 1gに対して表4に示すようにBTEAの濃度を変えて、Ant/Ph-HMM0.1 (実施例16)、Ant/Ph-HMM0.2 (実施例17)、Ant/Ph-HMM0.8 (実施例18) の3種類のアントラ

センを固定化したフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体を得た。

表 4

	BTEAの仕込量／1g Ph-HMM-c
実施例16：Ant/Ph-HMM 0.1	0.1g
実施例17：Ant/Ph-HMM 0.2	0.2g
実施例18：Ant/Ph-HMM 0.8	0.8g

図42に、実施例16～18で得られた各試料及び実施例1で得られた
 5 Ph-HMM-cのX線回折パターンを示す。どの試料においても $2\theta = 2 \sim 5^\circ$ にヘキサゴナ
 ル構造を示す d_{10} 、 d_{11} 、 d_{20} のピークが見られ、規則的なメソ構造が構築されて
 いることが確認できた。また、 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ において骨格のフェニル基が周期
 的に配列していることを示す3つのピークも見られ、結晶性の骨格構造が確認で
 きた。以上の結果から、BTEAを導入することによってピーク強度の低下が見られ
 10 たものの、細孔構造及び骨格の周期性を保持したままBTEAを導入できたことが確
 認された。なお、BTEAの導入量のより少ないAnt/Ph-HMM0.1及びAnt/Ph-HMM0.2も
 同様のX線回折パターンを示し、細孔構造及び骨格の周期性を保持したままBTEA
 を導入できた。

実施例1で得られたPh-HMM-cの N_2 吸着等温線を図43に、実施例16で得られ
 15 た試料の N_2 吸着等温線を図44に、実施例17で得られた試料の N_2 吸着等温線を
 図45に、実施例18で得られた試料の N_2 吸着等温線を図46にそれぞれ示す。
 これらの N_2 吸着等温線に基づいて、実施例16～18で得られた各試料及び実施
 例1で得られたPh-HMM-cの比表面積をBET法により、中心細孔直径をBJH法によ
 り、細孔容量をt-plot法によりそれぞれ算出し、得られた結果を表5に示す。

表 5

	比表面積 (m ² /g)	中心細孔直径 (nm)	細孔容量 (cc/g)
実施例1 : Ph-HMM	935	3.0	0.36
実施例16 : Ant/Ph-HMM 0.1	830	2.9	0.33
実施例17 : Ant/Ph-HMM 0.2	743	2.9	0.25
実施例18 : Ant/Ph-HMM 0.8	516	2.5	0.20

図4 3～4 6に示した全ての試料においてメソ多孔体特有のIV型の吸着等温線を示しており、中心細孔直径が2.5から3nmの均一な細孔を有していることが確認された。また、BTEAの導入量の増加にしたがって比表面積、細孔容量が低下し
5 ており、かつ中心細孔直径が小さくなっていた。これは、アントラセンが細孔内に導入されたことに起因していると考えられる。

Ph-HMMにBTEAを導入した実施例1 8の試料の¹³C-CP-NMRの結果を図4 7に示す。BTEAを導入していないPh-HMMのみのNMRの結果と比較すると、60ppm付近に見られるピーク(*)以外は同じであり、BTEA自体のピークはほとんど確認されなかつた。
10

また、Ph-HMMにBTEAを導入した実施例1 8の試料の²⁹Si-MAS-NMRの結果を図4 8に示す。²⁹Si-MAS-NMRでは60～70ppm付近にBTEAのアントラセン由来のピークと70～80ppm付近にPh-HMMのベンゼン由来のピークがそれぞれ確認された。このことから、70ppm付近ではアントラセンのT³とベンゼンのT²サイトが重なっていることが確認された。また、100～120ppmのQサイトのピークが見られないことから、芳香環とSiは切断されておらず、構造が保持されていることも確認された。
15

次に、BTEAを固定したPh-HMMの光特性を調べるために、吸収スペクトル(反射法)及び蛍光スペクトルを測定した。実施例1で得られたPh-HMM-cの吸収スペクトルを図4 9に、実施例1 6で得られた試料の吸収スペクトルを図5 0に、実施
20 例1 7で得られた試料の吸収スペクトルを図5 1に、実施例1 8で得られた試料の吸収スペクトルを図5 2にそれぞれ示す。Ph-HMMではベンゼンの吸収(260～280nm)が見られたのに対し、BTEA固定後ではベンゼンの吸収の他に350～400nmに

アントラセンの吸収が確認された。一方、Ph-HMMとBTEAとの物理混合物の吸収スペクトル（図示せず）においてはアントラセンのピークがシャープで長波長側にシフトしており、BTEAを固定化したものとは傾向が異なっていた。これは、Ph-HMMにBTEAのアントラセンが化学結合していることによって生じた差であると考えられ、単なる物理混合ではないことが確認された。

次に、Ph-HMMに固定されたBTEAの量を吸収スペクトルにより定量した。なお、試料をそのまま測定した場合はスペクトルの反射が強すぎて正確なスペクトルが得られないため、ブランクとなる硫酸バリウムで希釈してスペクトル測定を行った。すなわち、先ず、Ph-HMMと硫酸バリウムを種々の割合で混合した試料の反射スペクトルを測定した。硫酸バリウム2gに対してPh-HMM0.03gとした時に、フェニル基特有の2つのピークが270～290nmに見られたが、それ以上の混合比では吸収が飽和に近くなり2つのピークが不明瞭になった。そこで、硫酸バリウム2gに対してPh-HMMを0.03gで混合して吸収スペクトルを測定することとした。

続いて、BTEAの検量線を作成するため、所定量（0.0011～0.0146g）のBTEAをPh-HMM/BaSO₄（0.03g/2g）に混合した試料を調製した。そして、ベンゼンとアントラセンの吸収ピークの極大値比を用いてKubelka-Munk関数でプロットした。その結果を図53に示す。プロットは零点を通るよい直線関係を示した。よってこの検量線を使って定量することとした。なお、Kubelka-Munk関数式は、 $K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$ {式中、 R_{∞} はアントラセンの吸収ピークの極大値(Max390nm)、Kは吸収係数、Sは散乱係数を示す。} である。

また、この検量線からBTEA量が増加するにしたがって反射スペクトルにおけるBTEAのピーク極大値が増加していることが確認された。そこで、実際にBTEAを固定した試料の吸収スペクトル(図50～図52)のBTEAのピーク極大値から、図53に示す検量線を用いてBTEAが固定されたBTEAの量を算出した。その結果を表6に示す。

表 6

Ant/Ph-HMM 0.1	2%
Ant/Ph-HMM 0.2	4%
Ant/Ph-HMM 0.8	6%

BTEA/ (BTEA+Ph-HMM) (mol %)

次に、ベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を調べるため、蛍光スペクトルの測定を行った。まず、ベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を観察するのに適した波長を以下のようにして確認した。すなわち、図 5 4 に示す BTEA のモノマーでの吸収スペクトルの結果より、BTEA は 260nm で吸収は持っており、450nm 付近にアントラセン由来の吸収を有していることが確認された。また、図 5 5 は、励起波長 260nm における Ph-HMM 及び BTEA の蛍光スペクトルであるが、Ph-HMM の蛍光スペクトルにおいては 320nm 付近に大きなピークを示したが、BTEA の蛍光スペクトルはピークが見られないことが確認された。そのため、励起波長 260nm はベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を観察するのに適した波長であることが確認された。

次に、実施例 1 6 ～ 1 8 で得られた各試料に対して励起波長 260nm で蛍光スペクトルを測定した結果を図 5 6 に示す。BTEA 導入後の試料ではフェニル基、アントラセンそれぞれのピークが 320nm、430nm にそれぞれ見られた。これは、BTEA が Ph-HMM の細孔内に固定されたことを示している。また、BTEA の導入量が増えるにしたがってアントラセンのピークが大きくなり、かつフェニル基のピークが小さくなった。Ph-HMM の量そのものに変化はないことから、上記の事実からフェニル基からアントラセンへのエネルギーの受け渡しが行われていたことが確認された。

以上の結果から、フェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (Ph-HMM-c) の細孔内にアントラセン前駆体 (BTEA) を導入することができ、それによってフェニル基が

らアントラセンへのエネルギー移動が起きていることが確認された。

<ポルフィリンの導入と発光特性試験>

(実施例 19～20)

実施例 1 で得られたフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (Ph-HMM-c) 及び実施例 4 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-c) を用いた。そして、アルミニウムポルフィリン錯体 (Al-TPPEt) (0.32 g) をベンゼン (100ml) 中に溶解させ、その中に実施例 1 及び実施例 4 で得られたメソ多孔体 (1 g) を加え、遮光下で 24℃ で 24 時間攪拌して各メソ多孔体に Al-TPPEt を物理吸着せしめた。得られた粉末を十分にエタノール及びベンゼンで洗いながらろ過し、赤色の粉末を得た。それぞれを Al-TPPEt/Ph-HMM (実施例 19)、Al-TPPEt/BiPh-HMM (実施例 20) とした。

Ph-HMM-c、BiPh-HMM-c、Al-TPPEt/Ph-HMM 及び Al-TPPEt/BiPh-HMM の X 線回折パターンを図 57 に示す。テンプレートとして ODTMA ($C_{18}TMA^+Cl^-$) を添加して合成した Ph-HMM-c と BiPh-HMM-c においては、 $2\theta = 1 \sim 3^\circ$ にメソ構造 (2D ヘキサゴナル) を示すピークとともに、骨格内のベンゼンの周期性を示す 0.76 と 1.19 nm のピークが確認された。TPPEt をメソ細孔内に導入した Al-TPPEt/Ph-HMM と Al-TPPEt/BiPh-HMM においても Ph-HMM-c 及び BiPh-HMM-c と同じ位置にピークが見られたことから、吸着処理によって Ph-HMM-c 及び BiPh-HMM-c の構造が壊れていないことが確認された。

次に、Al-TPPEt/Ph-HMM の UV-vis スペクトルを図 58 に、Al-TPPEt/BiPh-HMM の UV-vis スペクトルを図 59 にそれぞれ示す。260～320 nm 付近にメソポーラスシリカ壁面のベンゼンとビフェニルの $\pi - \pi^*$ 遷移に帰属される吸収が見られた。そして 400～700 nm の間では、Al-TSPP の Soret バンドと Q バンドに帰属される吸収スペクトルが見られ、複合体においてはそれらの両方が確認された。なお、メソ細孔内での Al-TPPEt の会合状態は Al-TPPEt の Soret バンドのシフトにより見積もることができる。Al-TPPEt/Ph-HMM と Al-TPPEt/BiPh-HMM における Al-TPPEt の Soret バ

ンドはそれぞれ406と413nmとなり、クロロホルム中で会合状態をもたないバンド(422nm)よりブルーシフトしていた。この結果は、Ph-HMM-c及びBiPh-HMM-c中においてA1-TPPEtはH会合体を形成していることを示している。このようなH会合体を形成する要因としては、細孔内に規則的に並んだ疎水部に疎水性であるポルフィリンが並んで吸着されているためであると考えられる。

また、A1-TPPEt/Ph-HMMとA1-TPPEt/BiPh-HMMとを比較した場合、前者の方がA1-TPPEtのSoretバンドのブルーシフトが大きかった。この結果から、Ph-HMM-cの細孔壁面がよりH会合体を取りやすくなっていることが確認された。これは、BiPh-HMM-cの疎水部の幅がPh-HMM-cよりも広いため、A1-TPPEtが傾いて吸着してH会合体を取りにくくなっているためであると推察される。

次に、A1-TPPEt/Ph-HMM複合体の蛍光スペクトルを図60に示す。260nmの光でPh-HMM-cを励起すると300nm付近に強い蛍光がみられたが、A1-TPPEtを導入した複合体では消光していた。また、A1-TPPEt/BiPh-HMM複合体の蛍光スペクトルを図61に示す。この場合も、300nmの光でBiPh-HMM-cを励起すると380nm付近に強い蛍光がみられたが、A1-TPPEtを導入した複合体では消光していた。このような結果は、Ph-HMM-c及びBiPh-HMM-cからA1-TPPEtへエネルギー移動したことを示している。しかしながら、A1-TPPEtに由来する蛍光は励起光の2倍波に隠れてしまいか若しくは遠赤外に吸収を持つため、本装置では検出できなかったものと考えられる。

そこで紫外光ランプ(254nm)で照射しながら、A1-TPPEt粉末、A1-TPPEt/Ph-HMM粉末、Ph-HMM-c粉末、BiPh-HMM-c粉末及びA1-TPPEt/BiPh-HMM粉末の発光状態を観察し、それらの粉末の発光状態を示す写真を図62～図66にそれぞれ示す。図62～図66に示した結果から、A1-TPPEtを担持した試料(A1-TPPEt/Ph-HMM及びA1-TPPEt/BiPh-HMM)のみが発光していることが確認された。この事実も、Ph-HMM-c及びBiPh-HMM-cからA1-TPPEtへのエネルギー移動が生じていることを示している。

以上の結果から、Ph-HMM-cからAl-TPPEtへのエネルギー移動の機構について以下のように考察する。すなわち、メソ細孔にAl-TPPEtが存在しているために二つの分子は近い距離にあり、この距離に依存したエネルギー移動のペランモデルが適応できる。ペランモデルは剛体溶液中や固相におけるエネルギー移動を考察するときによく用いられる。このモデルにおいてはスペクトルの重なりは重要ではなく、ドナーの消光空間にアクセプターが存在する時、エネルギー移動が効率的に起きるというモデルである。今回の複合体の系では、ドナーであるPh-HMM-cの壁面にAl-TPPEtがH会合体として吸着している。故に十分にPh-HMM-cの消光空間にAl-TPPEtが存在し、Ph-HMM-cからAl-TPPEtへのエネルギー移動が効率的に起こったと考えられる。

このように、フェニルシリカ複合材料及びビフェニルシリカ複合材料からメソ細孔中のアルミニウムポルフィリンへ効率よくエネルギー移動することが確認できた。光エネルギーを得たポルフィリンは、CO₂の固定や高分子合成等の様々な応用が期待できる。また、紫外線領域に蛍光を発するフェニルシリカ複合材料及びビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体に様々な蛍光材料を吸着させることにより、自在に蛍光の色やエネルギーを制御することが可能となる。

<耐熱性試験>

(実施例 2 1 及び比較例 8 ~ 9)

実施例 1 0 と同様にして得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜 (BiPh-HMMc-s-film) (実施例 2 1) と、比較のための従来の膜状蛍光物質 {Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine (NPB) (比較例 8) 及び 4, 4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl (CBP)} (比較例 9) とを150℃の電気炉中に 3 0 分放置した後に、熱処理後の薄膜の外観を肉眼により観察した。

実施例 2 1 (実施例 1 0) で得られたBiPh-HMMc-s-filmにおいてはその薄膜の透明性に何ら変化はなかったのに対し、比較のための従来の膜状蛍光物質 (NPB 及びCBP) (比較例 8 ~ 9) はいずれも白濁してしまっていた。このような白濁は

蛍光物質の結晶化によるものと考えられる。この結果から、本発明の発光材料は耐熱性に優れていることが確認された。

<薄膜状発光材料の合成と発光特性試験（２）>

（実施例２２）

5 エタノール（EtOH）4gに、イオン交換水320 μ l、2N塩酸水溶液10 μ l及びテンプレートとしてのノニオン性界面活性剤Brij-76（C₁₈H₃₇（EO）₁₀）0.86gを添加した溶液に、下記構造を有するBTEBPを1.2g加え、室温下で1時間攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、スピコート法によって、ガラス基板上にコート膜（膜厚：100～500nm）を得た。なお、コート条件は、回転数を4000rpmとし、回転時間

10 を1分間とした。さらに、得られた膜を100℃で1時間以上乾燥させた。

化 6



15 実施例２２で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜（BiPh-HMMc-s-film2）のX線回折パターンを図６７に、蛍光スペクトル（実線、励起波長：280nm）及び励起スペクトル（破線、測定波長：360nm）を図６８にそれぞれ示す。X線回折パターンにおいてd=7.2nmに強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された（図６７）。また、励起波長を280nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、360nmを中心とした強い発光を示すことが確認された（図６８）。

（実施例２３～２４）

20 表７に示す組成となるように、エタノールにイオン交換水、2N塩酸水溶液及びテンプレートとしての非イオン系界面活性剤P123〔（EO）₂₀-（PO）₇₀-（EO）₂₀〕をそれぞれ添加した溶液に、Si源として表７に示す量のBTB（実施例２３）又はBTEBP（実

施例 2 4) を加え、室温下で1時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。このゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、均一なコート膜 (膜厚: 450nm) を得た。なお、ディップ条件は、ディップ速度2cm/min、浸漬時間2分とした。さらに、得られた膜を空气中250℃で2時間焼成した。

5

表 7

	Si源 (g)	P123 (g)	H2O (g)	EtOH (g)	2N HCl (μl)
実施例 2 3	1	0.725	1	4	10
実施例 2 4	0.6	0.45	360	4	10

10

実施例 2 3 で得られたフェニルシリカ複合材料の薄膜 (Ph-HMM) 及び実施例 2 4 で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜 (BiPh-HMM) の焼成前後の X 線回折パターンを図 6 9 及び図 7 0 にそれぞれ示す。焼成前後において Ph-HMM 薄膜と BiPh-HMM 薄膜はそれぞれ規則的なメソ構造を有することが確認された。

次に、Ph-HMM 薄膜及び BiPh-HMM 薄膜の焼成前後の蛍光スペクトルを図 7 1 及び図 7 2 にそれぞれ示す。焼成前後において Ph-HMM 薄膜と BiPh-HMM 薄膜はそれぞれ強い蛍光を示すことが確認された。

15

(実施例 2 5)

エタノール (EtOH) 2g に、イオン交換水 90 μl 及び 2N 塩酸水溶液 10 μl を添加した溶液に、BTEBP を 0.3g 加え、室温下で 1 時間 30 分攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例 2 2 と同様にしてスピコート法によってコート膜 (膜厚: 100~500nm) を得た後、得られた膜を乾燥させた。

20

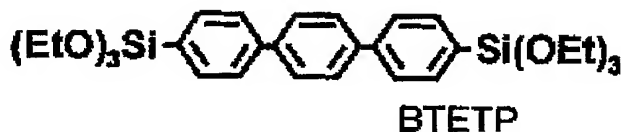
実施例 2 5 で得られたビフェニルシリカ薄膜 (BiPh-acid-film) の蛍光スペクトル (実線、励起波長: 280nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 360nm) を図 7 3 に、UV スペクトルを図 7 4 にそれぞれ示す。励起波長を 280nm として蛍光スペクトルを測定した場合、360nm を中心とした強い発光を示すことが確認

された(図7 3)。また、UVスペクトルの結果から、250～270nmを中心とした光の吸収帯を有することが確認された(図7 4)。

(実施例 2 6)

エタノール／THF(重量比1:1)混合溶媒1gに、イオン交換水21 μ l、2N塩酸水溶液5 μ l及びBrij-76(C₁₈H₃₇(EO)₁₀)0.07gを添加した溶液に、下記構造を有するBTETP0.1gをエタノール／THF(重量比1:1)混合溶媒1gに溶解させた溶液を加え、室温下で24時間以上攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例2 2と同様にしてスピコート法によってコート膜(膜厚:100～300nm)を得た後、得られた膜を乾燥させた。

化 7



実施例 2 6 で得られたターフェニルシリカ複合材料の薄膜(TPh-HMMc-s-film)のX線回折パターンを図7 5に、蛍光スペクトル(実線、励起波長:280nm)及び励起スペクトル(破線、測定波長:420nm)を図7 6にそれぞれ示す。X線回折パターンにおいて、ブロードではあるが、d=7.2nmにピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された(図7 5)。また、励起波長を280nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、360nmと410nmを中心とした強い発光を示すことが確認された(図7 6)。

(実施例 2 7)

エタノール／THF(重量比1:1)混合溶媒1gに、イオン交換水43 μ l及び2N塩酸水溶液10 μ lを添加した溶液に、BTETP0.1gをエタノール／THF(重量比1:1)混合溶媒1gに溶解させた溶液を加え、室温下で24時間以上攪拌し、ゾル溶液を得た。

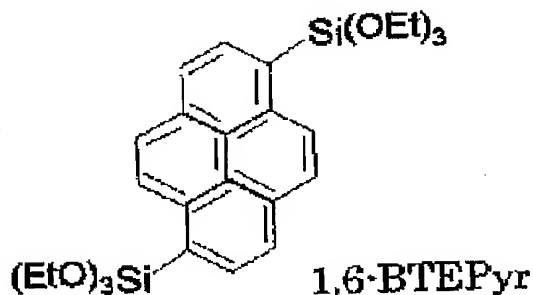
このゾル溶液を用い、実施例 2 2 と同様にしてスピコート法によってコート膜 (膜厚: 100~300nm) を得た後、得られた膜を乾燥させた。

実施例 2 7 で得られたターフェニルシリカ薄膜(TPh-acid-film)の蛍光スペクトル (実線、励起波長: 280nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 400nm) を図 7 7 に示す。励起波長を280nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、420nm を中心とした強い発光を示すことが確認された(図 7 7)。

(実施例 2 8)

エタノール/THF (重量比1:1) 混合溶媒1gに、イオン交換水21 μ l、2N塩酸水溶液5 μ l及びBrij-76 (C₁₈H₃₇(EO)₁₀) 0.07gを添加した溶液に、下記構造を有する 1,6-BTEPyr0.1gをエタノール/THF (重量比1:1) 混合溶媒1gに溶解させた溶液を加え、室温下で15時間攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例 2 2 と同様にしてスピコート法によってコート膜 (膜厚: 100~300nm) を得た後、得られた膜を乾燥させた。

化 8



実施例 2 8 で得られたピレンシリカ複合材料の薄膜(Pyr-HMMc-s-film)のX線回折パターンを図 7 8 に、蛍光スペクトル (実線、励起波長: 350nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 450nm) を図 7 9 にそれぞれ示す。X線回折パターンにおいて、d=6.5nmに強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された(図 7 8)。また、励起波長を350nmとして蛍光スペクトルを

測定した場合、450nmを中心とした強い発光を示すことが確認された(図79)。

(実施例29)

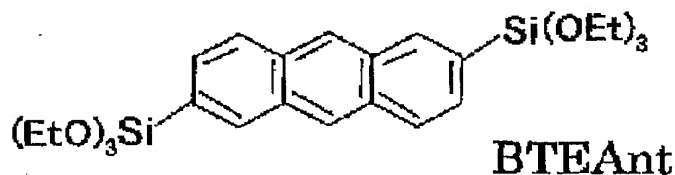
エタノール1gに、イオン交換水10 μ l及び2N塩酸水溶液2 μ lを添加した溶液に、
1,6-BTEPyr0.1gをエタノール1gに溶解させた溶液を加え、室温下で1時間攪拌し、
5 ゴル溶液を得た。このゴル溶液を用い、実施例22と同様にしてスピコート法
によってコート膜(膜厚:100~300nm)を得た後、得られた膜を乾燥させた。

実施例29で得られたピレンシリカ薄膜(Pyr-acid-film)の蛍光スペクトル
(実線、励起波長:350nm)及び励起スペクトル(破線、測定波長:450nm)を図
80に、UVスペクトルを図81にそれぞれ示す。励起波長を350nmとして蛍光
10 スペクトルを測定した場合、470nmを中心とした強い発光を示すことが確認され
た(図80)。また、UVスペクトルの結果から、250nm、280nm及び350nm付近を
中心とした光の吸収帯を有することが確認された(図81)。

(実施例30)

エタノール/THF(重量比1:1)混合溶媒1gに、イオン交換水43 μ l、2N塩酸水
15 溶液10 μ l及びBrij-76(C₁₈H₃₇(EO)₁₀)0.07gを添加した溶液に、下記構造を有する
BTEAnt0.1gをエタノール/THF(重量比1:1)混合溶媒1gに溶解させた溶液を加
え、室温下で20時間以上攪拌し、ゴル溶液を得た。このゴル溶液を用い、実施例
22と同様にしてスピコート法によってコート膜(膜厚:100~300nm)を得た
後、得られた膜を乾燥させた。

化9



実施例 30 で得られたアントラセンシリカ複合材料の薄膜 (Ant-HMMc-s-film) の X 線回折パターンを図 8 2 に、蛍光スペクトル (実線、励起波長: 390nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 500nm) を図 8 3 に、UV スペクトルを図 8 4 にそれぞれ示す。X 線回折パターンにおいて、ブロードではあるが、 $d=5.8\text{nm}$ にピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された (図 8 2)。また、励起波長を 390nm として蛍光スペクトルを測定した場合、500nm を中心とした強い発光を示すことが確認された (図 8 3)。さらに、UV スペクトルの結果から、250nm 及び 380nm 付近を中心とした光の吸収帯を有することが確認された (図 8 4)。

(実施例 31)

4,4'-ジブROMオクタフルオロビフェニル (1.01g) を含有する THF (2.9ml) 溶液を、マグネシウム (0.22g)、ヨウ素 (0.10g) 及びクロロトリエトキシシラン (1.05g) を含有する THF (2.9ml) 溶液中に、アルゴン雰囲気下 60°C で滴下した。この反応混合物を 75°C で 18 時間還流した後、溶媒を留去した。次いで、残渣からヘキサン (30ml) を用いて生成物を抽出し、黄色のオイル状粗生成物を得た。これを減圧下 (100hPa) 350°C で加熱することによって、茶色のガラス状の固体としてオクタフルオロビフェニルシリカを得た。

得られたオクタフルオロビフェニルシリカをサンプルフォルダに固定し、蛍光スペクトル及び励起スペクトルの測定を行ったところ、励起波長を 360nm として蛍光スペクトルを測定した場合、440nm に蛍光ピークを示すことが確認された (図 8 5)。さらに、測定波長を 430nm として励起スペクトルを測定した場合、370nm を中心とした 350nm から 400nm にわたるブロードな励起ピークを示すことが確認された (図 8 5)。

<粉末状発光材料の合成と発光特性試験>

(実施例 32 ~ 36)

イオン交換水 6g 及び 12N 塩酸水溶液 333 μl を混合した溶液を 2 つ (実施例 35,

36用)、さらにその溶液に界面活性剤である1,12-ビス(オクタデシルジメチルアンモニウム)ドデカンジブロミド($C_{18-12-18}$)を0.08g溶解させた溶液を3つ(実施例32~34用)用意した。次いで、それらの溶液に、それぞれ表8に示す有機ケイ素化合物(有機架橋型シリカ前駆体)0.1gをエタノール1gに溶解させた溶液を激しく攪拌しながら添加し、超音波処理を15分間行った。そして、得られた各混合物を室温で24時間攪拌した後、密閉容器中100℃で20時間加熱し、室温まで冷却した後ろ過、洗浄及び乾燥させて目的とする粉末状の試料を得た。

表 8

	有機架橋型シリカ 前駆体	界面活性剤	最大励起波長 (nm)	最大発光波長 (nm)
実施例 32	BTETP	$C_{18-12-18}$	342	420
実施例 33	1,6-BTEPyr	$C_{18-12-18}$	407	465
実施例 34	BTEAnt	$C_{18-12-18}$	423	515
実施例 35	BTETP	なし	340	420
実施例 36	1,6-BTEPyr	なし	390	475

実施例32~36で得られた各試料の蛍光スペクトル及び励起スペクトルを測定した。得られた結果を図86(実施例32)、図87(実施例33)、図88(実施例34)、図89(実施例35)、図90(実施例36)に示し、それぞれの最大励起波長と最大発光波長を表8に示す。

BTETPを用いて合成した実施例32で得られた試料(Tph-HMM-acid)と実施例35で得られた試料(Tph-acid)はともに、340nmを中心とした励起スペクトルを示し、420nmを中心とした発光スペクトルを示すことが確認された。また、1,6-BTEPyrを用いて合成した実施例33で得られた試料(Pyr-HMM-acid)と実施例36で得られた試料(Pyr-Acid)はともに、390~410nmを中心とした励起スペクトルを示し、460~480nmを中心とした発光スペクトルを示すことが確認された。

さらに、BTEAntを用いて合成した実施例 3 4 で得られた試料 (Ant-HMM- Acid) は、420nmを中心とした励起スペクトルを示し、520nmを中心とした発光スペクトルを示すことが確認された。

＜他の発光性化合物の導入と発光特性試験＞

(実施例 3 7)

テンプレートとなるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド (ODTMA) と光機能性分子であるフルオレセイン (F1、東京化成工業社製) とをそれぞれ表 9 に示す組成となるように同表に示す塩基性水溶液 (6N NaOH+H₂O) に添加し、超音波処理を行って溶解させた。次に、それらの溶液に表 9 に示す量のBTEBPを加え、20分間超音波を用いて攪拌した。そして、このようにして得られた各混合物を1日室温下で攪拌した後、100℃で一昼夜加熱し、得られた沈殿物をろ過により取り出して蒸留水で洗浄し、目的とする試料を得た。

表 9

Sample	BTEBP (g)	ODTMA (g)	6N NaOH (g)	H ₂ O (g)	フルオレイセイン (mg)
1	2	1.6	8	80	-
2	2	1.6	8	80	0.5
3	2	1.6	8	80	1
4	2	1.6	8	80	2
5	2	1.6	8	80	5
6	2	1.6	8	80	10

実施例 3 7 で得られた試料 1 (BiPh-HMM粉末)、試料 2 (F1(0.5mg)/BiPh-HMM粉末)、試料 5 (F1(5mg)/BiPh-HMM粉末) の X 線回折パターンをそれぞれ図 9 1、図 9 2、図 9 3 に示す。F1 を担持していない試料 1 と同様に、試料 2 及び試料 5 のいずれにおいても、 $2\theta = 2^\circ$ 付近にメソ構造に起因した回折ピーク、 $2\theta = 8^\circ$ 、 15° 付近に細孔骨格にビフェニル基が規則的に配列していることを示す周期構造回折ピークが確認できた。このように、F1 を添加した系において、結晶骨格を

有するBiPh-HMM粉末が調製できたことが確認された。

また、実施例 3 7 で得られた試料 1 ~ 5 の蛍光スペクトル（励起波長：300nm）を図 9 4 に示す。F1を担持していない試料 1 の蛍光スペクトルには370nmに極大値を有するピークのみが観察された。一方、F1を担持した試料 2 ~ 5 においては
5 370nmのピークと530nmに極大値を有するF1のピークの両方が確認された。F1のエタノール溶液は300nmの励起で蛍光を示さなかったことから、BiPh-HMMからF1へのエネルギー移動によって530nmで発光するようになったことが確認された。また、F1の添加量が増加するに従い、370nmのBiPh-HMMの蛍光スペクトルが減少し、530nmのF1の蛍光スペクトルが増加した。このことから、F1が増加するに従い、
10 BiPh-HMMからF1へのエネルギー移動が起こったことが確認された。

また、実施例 3 7 で得られた試料 5 からエタノール抽出によって界面活性剤を除去し、その構造及び蛍光特性の変化を調べた結果、メソ構造とビフェニル基の規則構造は全く変化しなかったのに対し、蛍光は全く示さなくなった。このことから、F1が界面活性剤中に取り込まれていたことが確認された。図 9 5 に、実施
15 例 3 7 で得られた試料（F1/BiPh-HMM粉末）の構造模式図を示す。

（実施例 3 8）

テンプレートとなるBrij76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43gと光機能性分子である所定量 {0mg（試料 1）、11mg（試料 2）、30mg（試料 3）} のフルオレセイン（F1）とを、イオン交換水0.09g、エタノール3g及び2N塩酸水溶液0.01gを含有する溶液に添加
20 し、20分間攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液にBTEBPを0.6g添加し、更に2時間攪拌した。そして、このようにして得られた各溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。なお、BTEBPに対するF1のモル比は、試料 1 が0mol%、試料 2 が2mol%、試料 3 が5mol%となった。

25 実施例 3 8 で得られた試料 2（F1(2mol%)/BiPh-HMM薄膜）のX線回折パターンを図 9 6 に示す。この試料ではメソ構造に帰属されるピークが $2\theta = 1 \sim 2^\circ$ 付近

に観測され、規則的なメソ構造を有していることが確認された。

また、実施例 38 で得られた試料 1 ~ 3 の蛍光スペクトル（励起波長：300nm）を図 97 に示す。BiPh-HMM 薄膜（試料 1）は 370nm の最大蛍光波長のみを示したのに対し、F1 を導入すると 370nm の蛍光ピークは減少して F1 の 530nm 付近のピークが増加し、F1 の量を増やすとその傾向が顕著になることが確認された。

なお、紫外光照射下で実施例 38 で得られた各試料を観察すると、F1 の量が 0mol% の場合は青紫、2mol% の時は青、そして 5mol% の時は緑色を呈していた。

次に、実施例 38 で得られた試料 2（F1 (2mol%) / BiPh-HMM 薄膜）を用いてビフェニル基の吸収波長の 300nm の光と F1 の吸収波長の 420nm の光で励起した時の蛍光スペクトルの比較を行なった。得られた結果を図 98 に示す。300nm で励起した場合は F1 の強い発光 (530nm) が観察されたが、420nm で励起した場合は弱い蛍光しか観察されなかった。このことは、ビフェニル基からのエネルギー移動により F1 を効率的に光らせることができることを示しており、メソポーラス骨格による光捕集効果が確認された。

（実施例 39 ~ 40）

テンプレートとなる Brij76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.5g と光機能性分子である所定量のローダミン B（実施例 39、アルドリッチ社製）又はピレン（実施例 40、東京化成工業社製）とを、イオン交換水 360 μ l、エタノール 4g 及び 2N 塩酸水溶液 0.01g を含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液に BTEBP を 0.6g 添加し、更に 1 時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60°C で 2 時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。

なお、実施例 39 において、ローダミンの量は、0mg (0mol%)、2.6mg (0.5mol%)、5.2mg (1mol%)、10mg (2mol%)、26mg (5mol%) と変化させた。また、実施例 40 において、ピレンの量は、12mg (5mol%)、25mg (10mol%)、50mg (20mol%) と変化させた。

括弧内はBTEBPに対するローダミン又はピレンのモル比である。

実施例 3 9 及び 4 0 で得られた各試料について X 線構造解析を行ったところ、色素（ローダミン又はピレン）を導入した BiPh-HMM 薄膜のいずれにおいてもメソ構造を示すピーク ($d = 6.5\text{nm}$) を示すことが確認された。

5 また、実施例 3 9 で得られた各試料（ローダミン/BiPh-HMM 薄膜）の蛍光スペクトル（励起波長：300nm）を図 9 9 に、実施例 4 0 で得られた各試料（ピレン/BiPh-HMM 薄膜）の蛍光スペクトル（励起波長：300nm）を図 1 0 0 にそれぞれ示す。ローダミンを導入した試料及びピレンを導入した試料のいずれにおいても、色素の導入量の増加に伴ってビフェニル基の蛍光の減少及び色素の蛍光の増加が見られたことから、ビフェニル骨格から色素へのエネルギー移動が起こっていることが確認された。

10 さらに、実施例 4 0 で得られた各試料（ピレン/BiPh-HMM 薄膜）において、BTEBP に対する色素の導入量が 20mol% となるまでピレンを導入してもモノマー発光の強度が高かった。このことから、メソ細孔内において、色素は、高濃度でも会合しにくいことが確認された。

15 （実施例 4 1 ～ 4 2）

20 テンプレートとなる Brij76 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{EO})_{10}$) 0.5g と光機能性分子である EuCl_3 （実施例 4 1、和光純薬工業社製）40mg 又は TbCl_3 （実施例 4 2、和光純薬工業社製）38mg とを、イオン交換水 360 μl 、エタノール 4g 及び 2N 塩酸水溶液 0.01g を含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液に BTEBP を 0.6g 添加し、更に 1 時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60℃で 2 時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。

25 実施例 4 1 及び 4 2 で得られた各試料について X 線構造解析を行ったところ、希土類イオン（ EuCl_3 又は TbCl_3 ）を導入した BiPh-HMM 薄膜のいずれにおいてもメソ構造を示すピーク ($d = 6.3\text{nm}$) を示すことが確認された。

また、 EuCl_3 及び TbCl_3 は、それらのエタノール溶液の吸収スペクトルを示す図 101 から明らかなように、それぞれ紫外光領域に吸収 (EuCl_3 :250、270nm、 TbCl_3 :220nm) を持っているが、それらをそれぞれの最大吸収波長で励起しても蛍光スペクトルはほとんど見られなかった。

5 実施例 41 で得られた試料 ($\text{EuCl}_3/\text{BiPh-HMM-film}$) の蛍光スペクトル (励起波長:280nm) を、 BiPh-HMM-film 及び EuCl_3 エタノール溶液の蛍光スペクトルと共に図 102 に示す。また、実施例 42 で得られた試料 ($\text{TbCl}_3/\text{BiPh-HMM-film}$) の蛍光スペクトル (励起波長:300nm) を、 BiPh-HMM-film 及び TbCl_3 エタノール溶液の
10 蛍光スペクトルと共に図 103 に示す。 EuCl_3 を導入した試料及び TbCl_3 を導入した試料のいずれにおいても、色素の導入量の増加に伴ってビフェニル基の蛍光の減少及び色素の蛍光の増加が見られたことから、ビフェニル骨格から色素へのエネルギー移動が起こっていることが確認された。

また、これらの試料に紫外線(254nm)を照射したところ、 $\text{EuCl}_3/\text{BiPh-HMM-film}$ が赤紫に、 $\text{TbCl}_3/\text{BiPh-HMM-film}$ が青色に強く発光していることが確認された。

15 (実施例 43)

テンプレートとなるBrij76 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{EO})_{10}$) 0.43gと蛍光色素である所定量の7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン (シグマ-アルドリッチ社製、以下「クマリン」という) とを、イオン交換水0.18g、エタノール4g及び2N塩酸水溶液0.01gを含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液にBTEBPを
20 0.6g添加し、更に室温で2時間攪拌してゾル溶液を得た。

なお、クマリンの量は、0mg(0mol%)、0.188mg(0.06mol%)、0.37mg(0.12mol%)、0.56mg(0.18mol%)、0.75mg(0.24mol%)、0.94mg(0.3mol%)、1.88mg(0.6mol%)、3.7mg(1.2mol%)、5.6mg(1.8mol%)、7.5mg(2.4mol%)、9.4mg(3.0mol%)、18.8mg(6.0mol%)と変化させた。括弧内はBTEBPに対するクマリンのモル比である。
25

また、クマリンの光2量化反応等による劣化を防ぐために、上記のゾル溶液の

調製は遮光下で行なった。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。

図104にクマリンを導入していないBiPh-HMM-filmのX線回折パターンを、
5 図105にクマリンを3mol%導入したクマリン(3mol%)/BiPh-HMM-filmのX線回折パターンをそれぞれ示した。どちらの薄膜においてもメソ構造に起因した回折が $2\theta = 1 \sim 2^\circ$ に観察された。このことから、クマリンを導入してもBiPh-HMM膜のメソ構造が保持されていることが確認された。

図106に種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトル（励起波長：270nm）を示した。クマリンを導入していないBiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルにおいては、370nmにのみビフェニル基による発光が見られた。
10 一方、クマリンを導入すると、クマリンに起因する430nmの発光が見られるようになり、同時にビフェニルに起因する370nmの発光強度の急激な低下が起こった。BiPh-HMM中のビフェニル基に対して1.8mol%以上のクマリンを導入したところ
15 で、ビフェニル基の発光はほぼゼロとなった。このクマリン/BiPh-HMM-filmは紫外線の照射下で鋭く青色発光することが確認された。

図107に、BiPh-HMM-film、クマリンのエタノール溶液、クマリン
(1.8mol%)/BiPh-HMM-filmの蛍光及び励起スペクトルを比較して示した。この図
から、BiPh-HMM-filmとクマリンの励起波長がほとんど重なっていないことが分
20 かる。すなわち、270nmの光では、BiPh-HMM-filmが優先的に励起されることが分かる。このことから、BiPh-HMMからクマリンへのエネルギー移動が起こっていることが確認された。

また、クマリン(1.8mol%)/BiPh-HMM-filmを270nmと380nmで励起したところ、
270nm励起の方が380nm励起よりもクマリンの蛍光強度が8倍（面積比）も強いこ
25 とが分かった（図107）。更に、クマリンの導入量が0.12mol%の時は、両者の励起波長における蛍光強度の比が48倍となった。すなわち、クマリンの直接励

起よりも、BiPh-HMMからエネルギー移動させた方が、クマリンを効率的に発光できることが確認された。これは、BiPh-HMMが効率的に光を捕集し、そのエネルギーを効率的にクマリンに注入できたためと本発明者らは推察する。

(実施例 4 4)

5 蛍光色素である所定量のクマリンを、イオン交換水0.18g、エタノール4g及び2N塩酸水溶液0.01gを含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液にBTEBPを0.6g添加し、更に室温で2時間攪拌してゾル溶液を得た。

10 なお、クマリンの量は、0mg(0mol%)、0.047mg(0.015mol%)、0.094mg(0.03mol%)、0.47mg(0.15mol%)、0.94mg(0.3mol%)、4.7mg(1.5mol%)、9.4mg(3.0mol%)と変化させた。括弧内はBTEBPに対するクマリンのモル比である。

また、クマリンの光2量化反応等による劣化を防ぐために、上記のゾル溶液の調製は遮光下で行なった。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜(膜厚:450nm)を得た。

15 実施例 4 4 において得られたクマリンとビフェニルシリカとの複合膜(クマリン/BiPh複合膜)のX線回折パターンを確認したところ、明瞭な回折ピークは見られず、規則的なメソ構造は形成されていないことが確認された。

20 図 1 0 8 に種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh複合膜の蛍光スペクトル(励起波長:270nm)を示した。その結果から、界面活性剤を使用しない系においても、ビフェニル基からクマリンへの励起エネルギーが移動していることが確認された。また、このクマリン/BiPh複合膜も紫外線の照射下で鋭く青色発光することが確認された。

(実施例 4 5 及び比較例 1 0 ~ 1 1)

25 予め一定濃度の燐光錯体Ir(ppy)₃溶液(溶媒の混合比率、エタノール:THF=1:4)を以下のようにして作製した。すなわち、まず、Ir(ppy)₃(同仁化学社製)23mg(3.5×10^{-5} mol)を、THF 30.7g及びエタノール7.8gを含有する溶液に添加

し、攪拌して均一な溶液とした。この溶液をXとする。

次に、この溶液Xの濃度をaとした場合、4種類（a、0.75a、0.5a、0.25a）の濃度の溶液（それぞれD、C、B、Aとする）を準備する。但し、各溶液の重量は8gとし、溶媒の混合比率はエタノール：THF＝1：4にする。これらA、B、C、Dの各溶液に、界面活性剤としてBrij76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43gと、6N塩酸水溶液10μlと、純水180μlとを混合し、10分間攪拌した（それぞれA'、B'、C'、D'とする）。その後、A'、B'、C'、D'の各溶液にBTEBPを0.6g添加し、1日攪拌して均一なゾル溶液を作製した（それぞれA''、B''、C''、D''とする）。

このようにして得られたA''、B''、C''、D''のゾル溶液におけるIr(ppy)₃のBTEBPに対するモル比率は、それぞれ、0.14mol%、0.28mol%、0.42mol%、0.58mol%である。

そして、このようにして得られた各ゾル溶液に石英基板をディップコートし（ディップ時間は1分間、上下移動にそれぞれ2分間ずつかかる）、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。

次に、Ir(ppy)₃の燐光発光ピーク波長は511nmであるため、その発光を得るための励起スペクトルを測定した。図109に、Ir(ppy)₃を0.14mol%導入したIr(ppy)₃/BiPh-HMM薄膜の励起スペクトルを、比較のためのIr(ppy)₃を0.1wt%導入したIr(ppy)₃/PMMA薄膜（比較例10）及びIr(ppy)₃を導入していないPMMA薄膜（比較例11）の励起スペクトルと共に示す。PMMA薄膜（膜厚1.1～1.2μm）の励起スペクトルから、220nm付近では光学的には不活性である。また、その光学的に不活性なPMMAにIr(ppy)₃をドーピングした薄膜（膜厚1.1～1.2μm）の励起スペクトルから、220nm付近であればIr(ppy)₃は直接励起されないことが分かる。一方、BiPh-HMM薄膜自体は220nm付近でも励起されるため、Ir(ppy)₃/BiPh-HMM薄膜の励起波長を220nmに設定した。

図110に実施例45で得られた各Ir(ppy)₃/BiPh-HMM薄膜の燐光スペクトルを示した。燐光材料Ir(ppy)₃が励起されない波長（励起波長：220nm、Photon

Energy=5.64eV)で励起しても、Ir(ppy)₃由来の緑色発光(ピーク発光波長:511nm)が得られたことから、BiPh-HMMから燐光材料へのエネルギー移動が起きていることが確認された。また、Ir(ppy)₃の濃度が増加するに従い、ビフェニル由来の紫外発光ピーク(発光波長:370nm、Photon Energy=3.3eV)の強度が減少し、

5 Ir(ppy)₃由来の緑色発光ピーク(発光波長:511nm、Photon Energy=2.4eV)の強度が増加する結果が得られた。なお、励起光のピーク強度で規格化をして発光強度を比較している。

(実施例46～48)

10 実施例4で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c)と、実施例5で得られた界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質(BiPh-HMM-c-s)とを用いた。

先ず、ローダミン6G(R6G、東京化成工業社製)55mgをエタノール24gに溶解させ、R6G溶液Aを調製した。同様に、R6G55mgをエタノール11.4gに溶解させ、R6G溶液Bを調製した。

15 次に、BiPh-HMM-c1gにR6G溶液A2.56gを注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、BiPh-HMM-cの表面にR6Gを添着(付着又は細孔に充填)させた試料1(実施例46、R6Gの添着量はBiPh-HMM-cに対して0.59wt%)を得た。

同様に、BiPh-HMM-c-s各1gにR6G溶液A2.56g又はR6G溶液B2.48gをそれぞれ注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、

20 BiPh-HMM-c-sにR6Gを添着(付着又は細孔に充填)させた試料2(実施例47、R6Gの添着量はBiPh-HMM-c-sに対して0.59wt%)及び試料3(実施例48、R6Gの添着量はBiPh-HMM-c-sに対して1.2wt%)を得た。

このようにして実施例46～48で得られた試料1～3(R6GとBiPh-HMMとの

25 混合物)の蛍光スペクトルを、実施例5で得られたBiPh-HMM-c-sの蛍光スペクトルと共に図111に示す。300nmの光で励起すると、BiPh-HMM-c-s特有の370nm

付近の蛍光とR6Gの添着に起因する560nm付近の蛍光が見られた。560nm付近の蛍光はBiPh-HMM-c-sからのエネルギー移動か、300nmの励起か、あるいはこれらの両方によるものかは必ずしも定かではないが、BiPh-HMM-c-sに比べて試料1～3では370nm付近の蛍光強度は低下しており、370nm付近と560nm付近の蛍光強度比は界面活性剤の有無や添着量により異なることから、これらの制御により混色の調整が可能であることが確認された。

(実施例49)

実施例5で得られた界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質(BiPh-HMM-c-s)を用いた。

Dansyl Acid (DANS、1-ジメチルアミノナフタレン-5-スルホン酸、東京化成工業社製) 57mgを、アセトン18.5gとイオン交換水23.5gとの混合液に溶解させ、DANS溶液を調製した。次に、BiPh-HMM-c-s 1gにDANS溶液9.65gを注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温で溶媒を蒸発させて、BiPh-HMM-c-sにDANSを添着(付着又は細孔に充填)させた試料(DANSの添着量はBiPh-HMM-c-sに対して1.3wt%)を得た。

このようにして実施例49で得られた試料(DANSとBiPh-HMMとの混合物)の蛍光スペクトルを図112に示す。300nmの光で励起すると、BiPh-HMM-c-s特有の370nm付近の蛍光は低下し、DANSの添着に起因する440nm付近の強い青色蛍光が確認された。

(実施例50～53)

イオン交換水36gに2N塩酸水溶液1mlと界面活性剤であるBrij76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.178gとを添加して混合し、均一溶液とした。この溶液に、BTEBPを0.598g攪拌しながら加え、超音波処理を20分間施した。得られた溶液を室温で72時間攪拌し、さらに100℃で24時間攪拌した後、室温まで放冷し、ろ過、洗浄及び乾燥することによって、界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質(実施例50、BiPh-HMM-c2-s)を得た。実施例50で得られた

BiPh-HMM-c2-s の X 線回折パターンにおいては、規則的なメソ構造を示す低角度領域（5 度以下）にピークが観察されたが、ビフェニルの規則配列を示すピークは観察されなかった。

ここでは、実施例 50 で得られた BiPh-HMM-c2-s と、実施例 4 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体（BiPh-HMM-c）と、実施例 5 で得られた界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質（BiPh-HMM-c-s）とを用いた。

5 10 先ず、クマリン（7-Diethylamino-4-methylcoumarin、アルドリッチ社製）104mg をエタノール 20 g 又は 35 g に溶解させて、クマリン溶液 A 及び B を調製した。次に、BiPh-HMM-c 1 g にクマリン溶液 A 3.174 g を注ぎ、超音波で 1 分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、BiPh-HMM-c の表面にクマリンを添着（付着又は細孔に充填）させた試料 1（実施例 51、クマリンの添着量は BiPh-HMM-c に対して 1.82mol%）を得た。

15 同様に、BiPh-HMM-c-s 1 g にクマリン溶液 B 2.842 g、BiPh-HMM-c2-s 1 g にクマリン溶液 B 3.086 g をそれぞれ注ぎ、超音波で 1 分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、BiPh-HMM-c-s 又は BiPh-HMM-c2-s にクマリンを添着（付着又は細孔に充填）させた試料 2（実施例 52、クマリンの添着量は BiPh-HMM-c-s に対して 1.87mol%）及び試料 3（実施例 53、クマリンの添着量は BiPh-HMM-c2-s に対して 2.03mol%）を得た。

20 このようにしてと、実施例 51～53 で得られた試料 1～3（クマリンと BiPh-HMM との混合物）の蛍光スペクトルを、実施例 50 で得られた BiPh-HMM-c2-s の蛍光スペクトルと共に図 113（励起波長：270nm）及び図 114（励起波長：370nm）に示す。

< 導入色素の組み合わせによる白色発光試験 >

25 （実施例 54）

Brij76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.5g とローダミン 6 G 2mg とクマリン 152（アルドリッチ

社製) 10mgとを、エタノール4g、水360 μ l及び2N塩酸水溶液0.01gを含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、その溶液にBTEBPを0.6g添加し、更に1時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。そして、このようにして得られたゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜(膜厚:450nm)を得た。

実施例54で得られた試料についてX線構造解析を行ったところ、ローダミンとクマリンを導入したBiPh-HMM薄膜においてもメソ構造を示すピーク($d = 6.3\text{nm}$)を示すことが確認された。

実施例54で得られた試料の蛍光スペクトルを図115に示した。ローダミンとクマリンを導入したBiPh-HMM薄膜においては、460nmのクマリン152の発光と550nmのローダミンの発光との両方が観察された。そして、この薄膜に紫外光(254nm)を照射すると、薄膜が白色発光することが確認された(図116)。

<多孔性ビフェニルシリカ複合材料の屈折率測定>

(実施例55)

エタノール2gに、イオン交換水90 μ l、2N塩酸水溶液10 μ l及びテンプレートとしてのノニオン性界面活性剤P123($(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$)0.2gを添加した溶液に、BTEBPを0.3g加え、室温下で1時間攪拌してゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、スピンコート法によって、ガラス基板上にコート膜(膜厚:300~600nm)を得た。なお、コート条件は、回転数を4000rpmとし、回転時間を1分間とした。さらに、得られたコート膜を空气中250℃で2時間焼成することによって、多孔性のBiPh-HMM-a-film(膜厚:500nm)を得た。

実施例55で得られたBiPh-HMM-a-filmのX線回折パターンを図117に示す。このBiPh-HMM-a-filmは $d = 5.6\text{nm}$ にピークを有しており、規則的なメソ構造が存在することが確認された。

また、実施例55で得られたBiPh-HMM-a-filmの屈折率をエリプソメトリによって測定した結果を表10に示した。実施例55で得られた多孔性膜は屈折率が

1.34であり、細孔を有さないガラス(屈折率=1.7)よりも屈折率が低かった。そのため、本発明の発光材料であって多孔質のものによれば、高い光取り出し効率の達成が可能となることが確認された。

5 表 10

試料	屈折率
ガラス	1.7
空気	1
BiPh-HMM	1.34

<ビフェニルシリカ複合材料の蛍光量子収率測定>

(実施例56)

10 粉体や薄膜では、一般に、光の散乱の問題や適当な比較試料がないため、正確な蛍光量子収率の決定ができない。そこで、溶媒に分散し且つ光の散乱が起こらないビフェニルシリカ複合材料の微粒子(直径約200nm)を合成し、標準サンプルとして量子収率が既知の9,10-ジフェニルアントラセン(量子収率:0.90)を基準にしてビフェニルシリカ複合材料の量子収率を決定した。

すなわち、まず、ビフェニルシリカ複合材料の微粒子は次のように合成した。
15 6N水酸化ナトリウム水溶液0.31gとイオン交換水50mlを混合し、そこにBTEBPを1g添加した。この溶液を室温で5分間攪拌した後、超音波処理を20分間施したところ、溶液は白色のエマルジョン状になった。このエマルジョンを内部がテフロン製で外部が金属製のオートクレーブに入れ、回転式のオープン中120℃で15時間攪拌した。得られた溶液は半透明の状態となり、これをテフロン製のろ紙(100
20 μm径)でろ過した。水分がなくなったところで、500mlの水をろ紙の上から加えて洗浄した。この洗浄操作をもう1回繰り返した後、真空下で1昼夜乾燥処理を施し、ビフェニルシリカ複合材料の微粒子を得た。

図 1 1 8 及び図 1 1 9 に、合成したビフェニルシリカ微粒子の走査型電子顕微鏡写真を示した。直径が約200nmの微粒子が生成していることが確認された。また、粒子同士の凝集はほとんどなく、それぞれが孤立していることが確認された。

図 1 2 0 に、得られたビフェニルシリカ微粒子のX線回折パターンを示した。幾つかのピークが観察され、この物質が分子スケールの周期構造を有していることが確認された。なお、それぞれのピークは、 12.0\AA (001)、 5.9\AA (002)、 3.9\AA (003)、 2.9\AA (004)、 2.4\AA (005) と帰属され、 12\AA の層間距離をもつ層状構造を有していることが分かる。

図 1 2 1 には、得られたビフェニルシリカ微粒子の粉末状態における蛍光スペクトル（励起波長：300nm）を示した。その結果から、370nmを中心にした強い蛍光を示すことが確認された。

次に、蛍光量子収率の測定法を説明する。なお、吸収スペクトルの測定には島津社製MPS-2400分光光度計を、蛍光スペクトルの測定には日本分光製FP6600スペクトロフルオロメータを使用した。また、吸収スペクトルの測定には四角セル（10mm）を、蛍光スペクトルの測定には三角セルを使用した。

先ず、上記で合成したビフェニルシリカ微粒子を屈折率の近い2-プロパノール（波長が260nmの時の屈折率：約0.4）に分散し、超音波処理を施して透明な溶液を得た。濃度の異なる2種類の分散液を調製したが、ビフェニルシリカのユニット式($\text{SiO}_{1.5}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiO}_{1.5}$:MW256)から計算したビフェニルシリカユニット濃度はそれぞれ 1.62×10^{-6} と $0.81\times 10^{-6}\text{mol/L}$ となった。

各濃度における分散液のヘイズ値は6.4%（溶媒だけのヘイズ値は0.5%）となり、粒子による散乱の影響は無視できる程小さいことが確認された。これら2種類のビフェニルシリカ微粒子／2-プロパノール分散液の吸収スペクトルを図 1 2 2 に、蛍光スペクトル（励起波長：260nm）を図 1 2 3 にそれぞれ示した。これらの濃度範囲では、吸光度と積分蛍光強度の濃度に対する直線性が得られることから、自己消光等の濃度効果は無いと考えられる。

一方、標準サンプルの9, 10-ジフェニルアントラセン溶液は文献
(J. Phys. Chem., 1983年, 87巻, 83ページ) に記載の条件に従い、シクロヘキサン
を溶媒にして調製した。9, 10-ジフェニルアントラセン/シクロヘキサン溶液の
吸収スペクトルを図124に、蛍光スペクトル(励起波長: 370nm)を図125
5 にそれぞれ示した。これらの濃度範囲($0.31 \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)では、吸光度と積分
蛍光強度の濃度に対する直線性が得られた。

次に、ビフェニルシリカ微粒子分散液と標準サンプルの積分蛍光強度を吸光度
に対してプロットした(図126)。グラフの傾き(grad_x と grad_{st} 、下付きのxとst
は求めたいサンプルと標準サンプルを示す)から次式により蛍光量子収率を計算
10 した。

$$\Phi_x = \phi_{st} (\text{grad}_x / \text{grad}_{st}) \times (\eta_x^2 / \eta_{st}^2)$$

ここで、 Φ は蛍光量子収率、 η は溶媒の屈折率である。2-プロパノールとシクロ
ヘキサンの η は、それぞれ1.3972(波長: 260nm)、1.4405(波長: 370nm)を使用した。
計算の結果、ビフェニルシリカ微粒子の蛍光量子収率は0.3と求められた。

15 同様の方法で、ビフェニルシリカ微粒子の原料である4, 4'-ビス(トリエトキシ
シシリル) ビフェニル[(EtO)₃Si-C₆H₄-C₆H₄-Si(OEt)₃]の蛍光量子収率を求めた。
BTEBP/2-プロパノール溶液の吸収スペクトルを図127に、蛍光スペクトル(励
起波長: 255nm)を図128にそれぞれ示した。また、積分蛍光強度と吸光度の
関係は図126中にプロットした。これらの傾きからBTEBPの蛍光量子収率は
20 0.34と求められた。

(実施例57～58)

エタノール2gにイオン交換水90 μ l及び2N塩酸水溶液5 μ lを添加した後、界面
活性剤であるBrij76 (C₁₈H₃₇(EO)₁₀) 0.215gを添加して混合し、均一溶液とした。
この溶液に、BTEBPを0.3g添加し、24時間攪拌してゾル溶液を得た。このゾル溶
25 液をエタノールで4倍希釈した後、スピンコート法によって石英基板上にコート
膜を作製し、室温で乾燥させて膜厚約100nmのBiPh-HMM-filmを得た(実施例5

7)。

また、BTEBP添加前の溶液にBrij76を溶解させる際に、BTEBPに対して3mol%となる量のクマリン（アルドリッチ社製）を添加するようにした以外は実施例57と同様にして、クマリン担持BiPh-HMM-filmを得た（実施例58）。

- 5 得られた膜の量子収率を浜松フォトニクス株式会社製の有機EL量子収率測定装置(C9920-01)を用いて測定した。なお、この装置は、量子収率が0.2と既知であるAlQ₃(Jpn. J. Appl. Phys., 43, 11A, (2004)7730を参照)を測定し、予め補正を行ったものである。得られた結果を表11に示した。

- 10 実施例57で得られたBiPh-HMM-filmは、量子収率が0.51で、粉末の試料よりも高い量子収率であった。また、実施例58で得られたクマリン/BiPh-HMM-filmは、量子収率がほぼ1であり、ビフェニル骨格が吸収したエネルギーがほぼ100%クマリンに伝わり、そしてほとんど光に変換されたことが確認された。

表11

試料	量子収率（励起波長：285nm）
AlQ ₃	0.20
BiPh-HMM-film	0.51
クマリン/BiPh-HMM-film	0.99

15 産業上の利用可能性

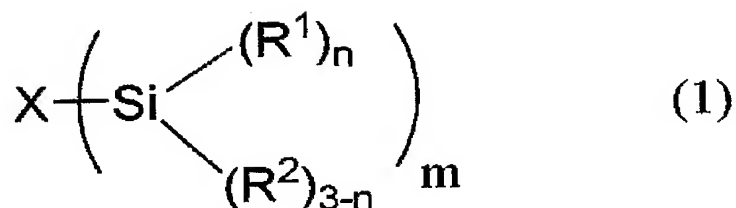
以上説明したように、本発明によれば、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供することが可能となる。

- 20 したがって、本発明は、従来は十分な発光輝度及び発光効率が得られなかった有機系の発光材料の発光効率を向上せしめ、濃度消光による発光輝度の低下を招くことなく長期間に渡って高輝度発光を維持せしめる技術として非常に有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式（1）：

化1



5

[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシル基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は低級アルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 n は1～3の整数を示し、 m は1～4の整数を示す。]

10

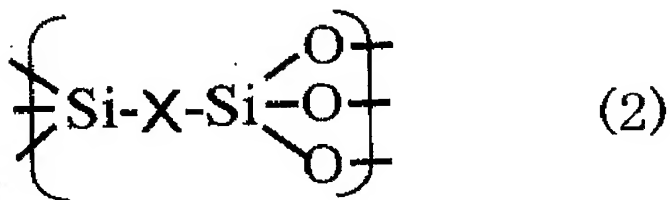
で表される有機ケイ素化合物の重合体からなる発光材料。

2. 前記 R^1 が低級アルコキシ基及び／又はヒドロキシル基、前記 n が3である請求項1に記載の発光材料。

3. 前記 R^1 が低級アルコキシ基、前記 n が3、前記 m が2であり、前記有機ケイ素化合物の重合体が下記一般式（2）：

15

化2



[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示す。]

で表される繰り返し単位を有するものである請求項1に記載の発光材料。

4. 前記蛍光又は燐光を示す有機分子が、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が $40 \sim 140 \text{ kcal/mol}$ のものである

請求項1に記載の発光材料。

5. 前記有機ケイ素化合物の重合体が、前記蛍光又は燐光を示す有機分子の規則的な配列に起因する 5 nm 以下の周期構造を有するものである請求項1に記載の発光材料。

6. 前記有機ケイ素化合物の重合体が多孔体である請求項1に記載の発光材料。

7. 前記有機ケイ素化合物の重合体が、中心細孔直径が $1 \sim 30 \text{ nm}$ のメソ多孔体である請求項1に記載の発光材料。

8. 他の発光性化合物を更に備える請求項6に記載の発光材料。

9. 前記他の発光性化合物が、前記多孔体に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっている請求項8に記載の発光材料。

10. 界面活性剤を更に備える請求項8に記載の発光材料。

11. 前記他の発光性化合物が燐光材料である請求項8に記載の発光材料。

12. 他の発光性化合物を更に備える請求項1に記載の発光材料。

13. 前記他の発光性化合物が、前記有機ケイ素化合物の重合体に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっている請求項12に記載の発光材料。

14. 前記他の発光性化合物が燐光材料である請求項12に記載の発光材料。

15. 前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子状のものである請求項1に記載の発光材料。

16. 前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜状のも

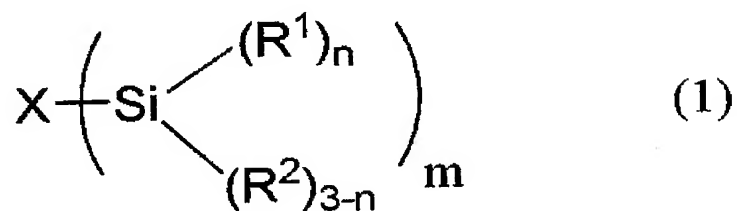
のである請求項 1 に記載の発光材料。

17. 前記有機ケイ素化合物の重合体が、1 層の厚さが 10 nm 以下のナノシートが積層してなる層状物質である請求項 1 に記載の発光材料。

18. 電荷輸送材料を更に備える請求項 1 に記載の発光材料。

5 19. 下記一般式 (1) :

化 3



10 [式中、X は蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は低級アルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 n は 1 ~ 3 の整数を示し、 m は 1 ~ 4 の整数を示す。]

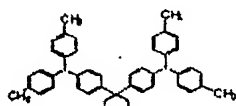
15 で表される有機ケイ素化合物を他の発光性化合物の存在下で重合せしめて発光材料を得る工程を含む発光材料の製造方法。

20. 前記有機ケイ素化合物を前記他の発光性化合物と界面活性剤との共存下で重合せしめる請求項 19 に記載の発光材料の製造方法。

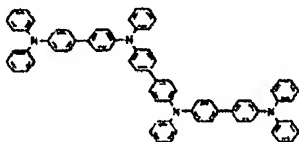
1

1/68

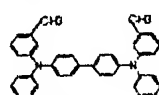
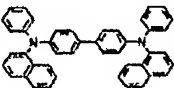
(1) TPAC



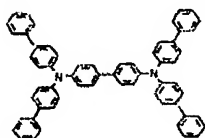
(2) TPD



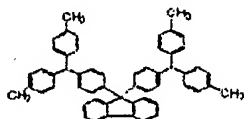
(3) TPT

(4) α -NPD

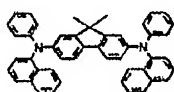
(5)



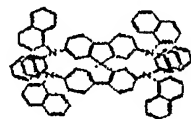
(6)



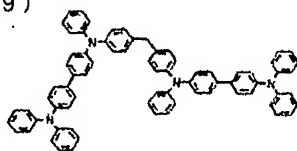
(7)



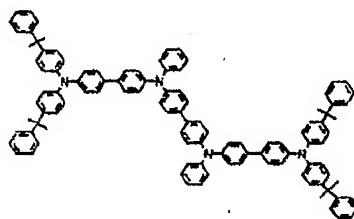
(8)



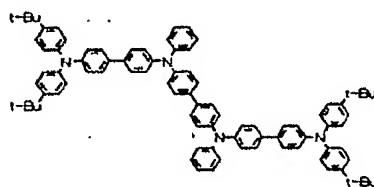
(9)



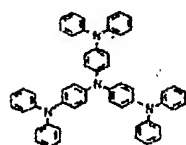
(10)



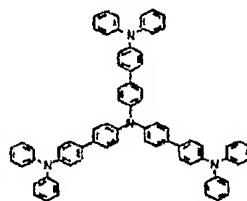
(11)



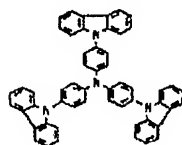
(12)



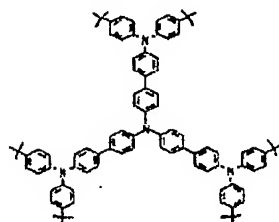
(13)



(14)



(15)



(16)

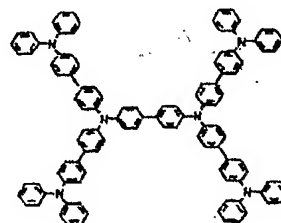


図2

2/68

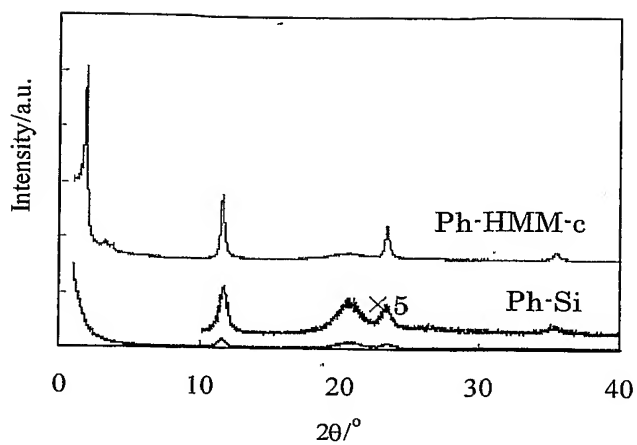


図3

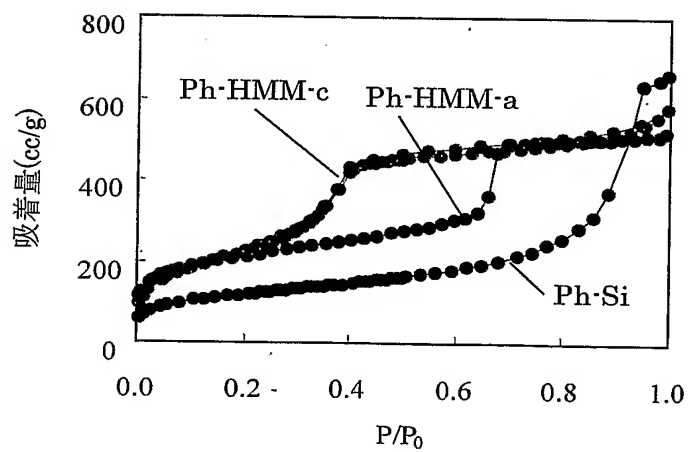


図4

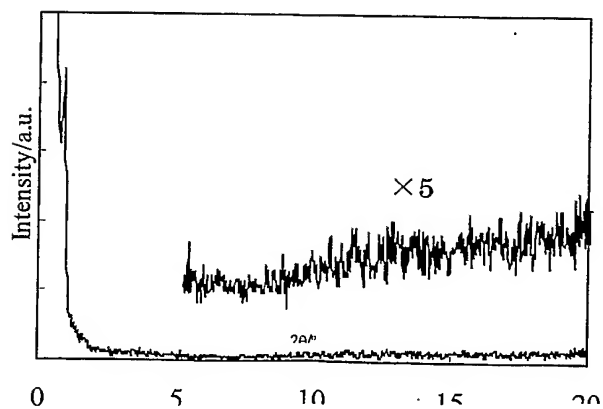


図5

3/68

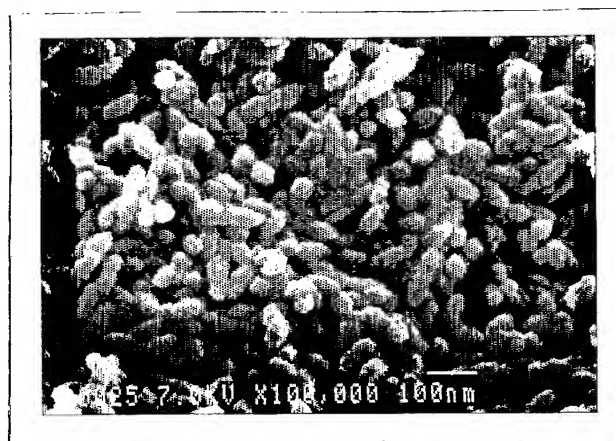


図6

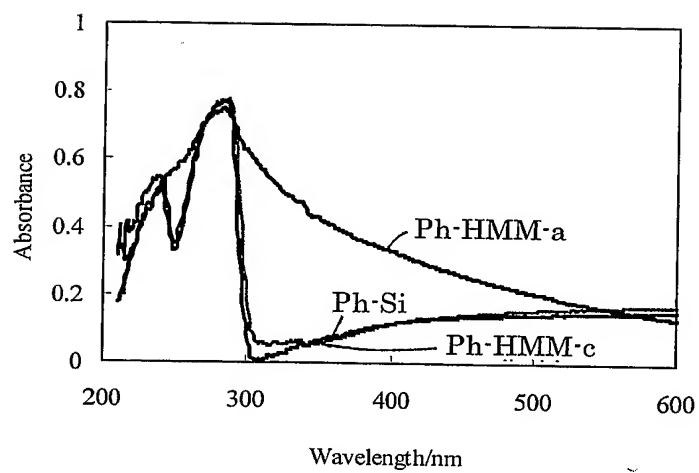
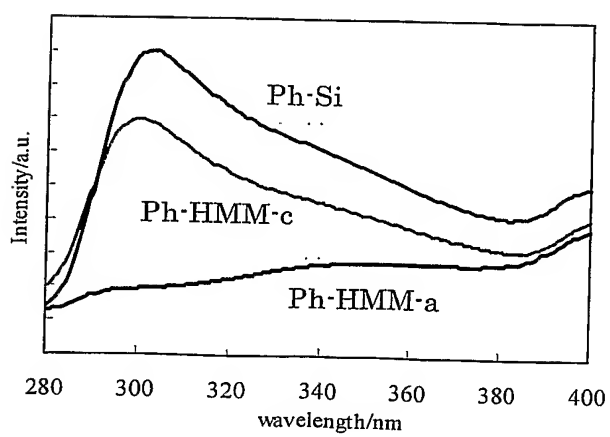


図7



4/68

図8

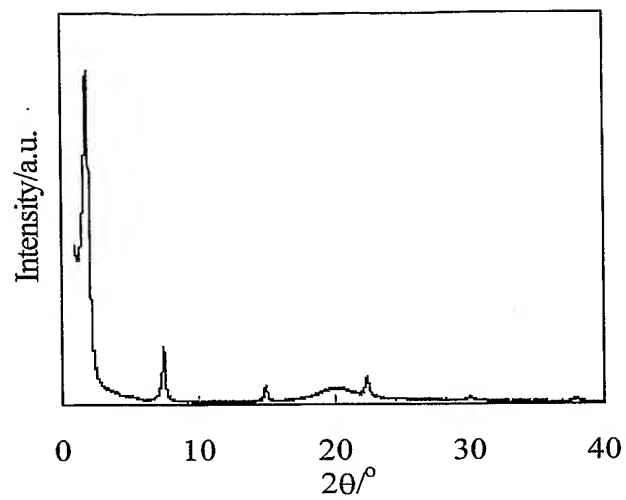


図9

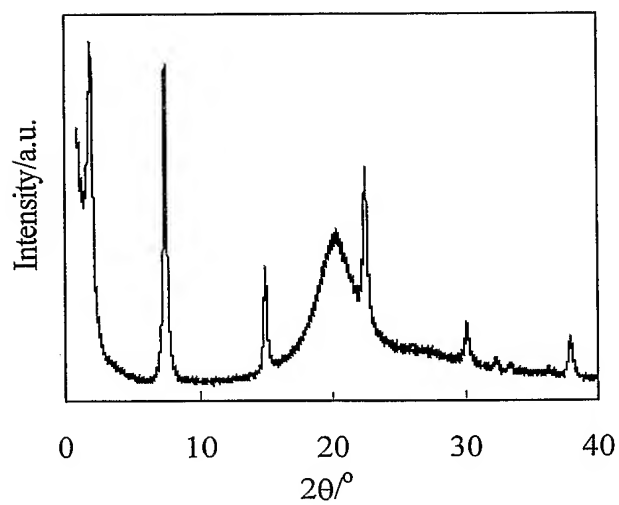


図10

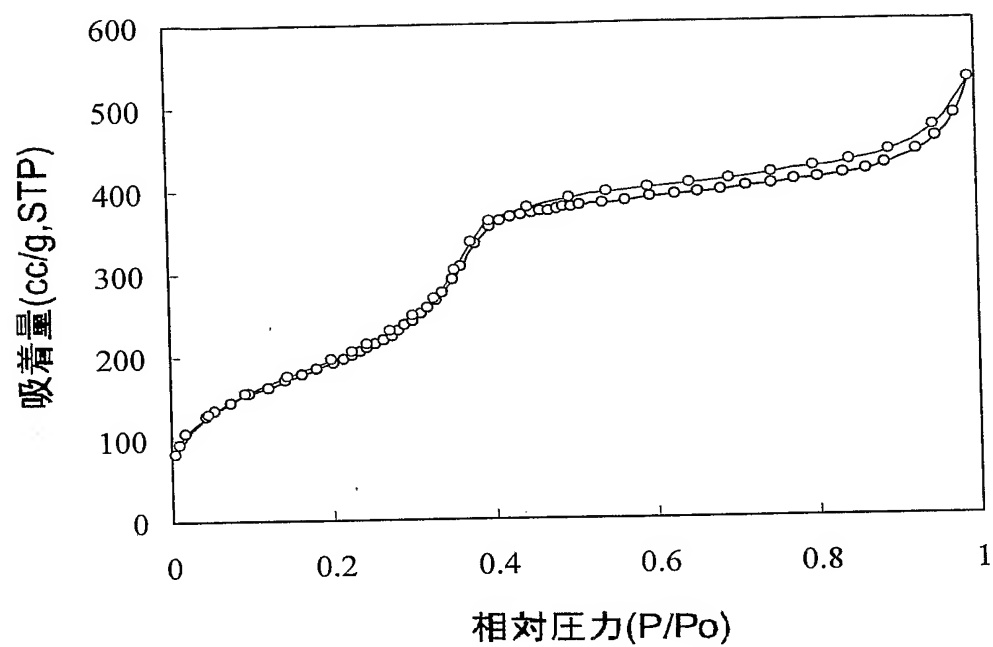


図 11

6/68

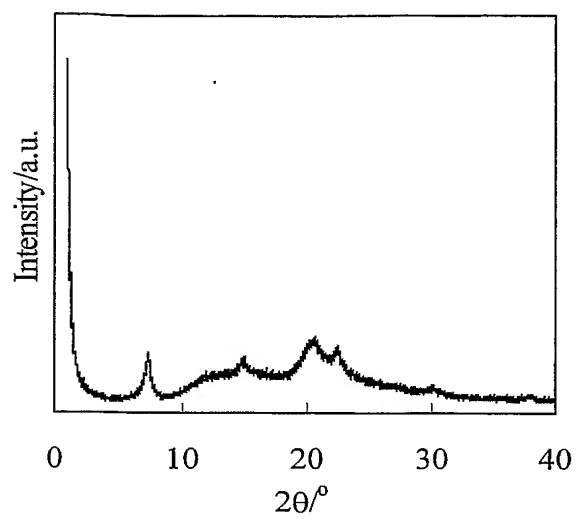


図 12

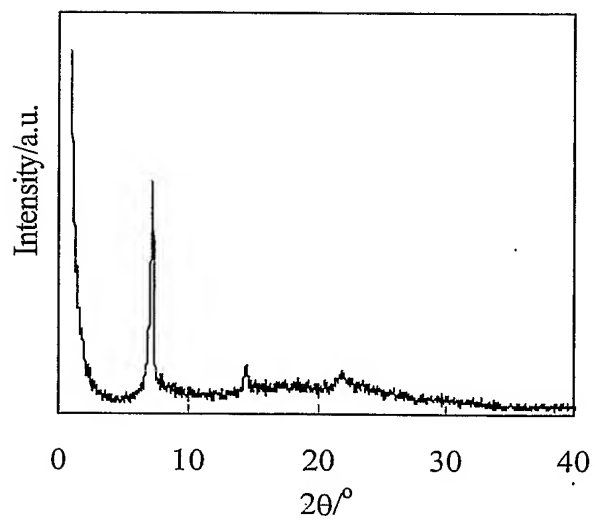
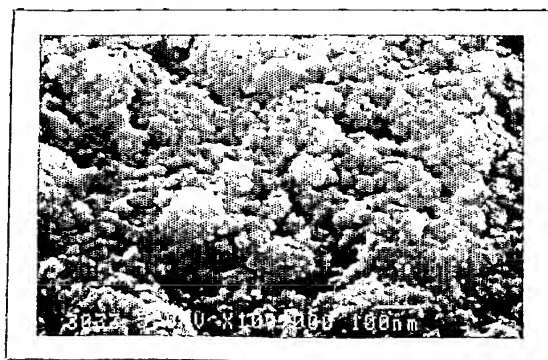


図 13



7/68

図 14

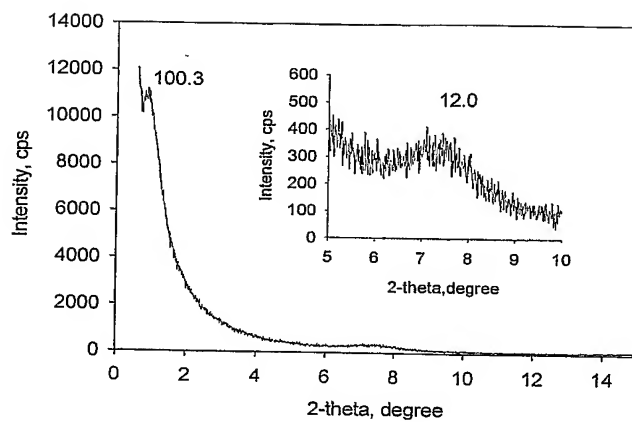
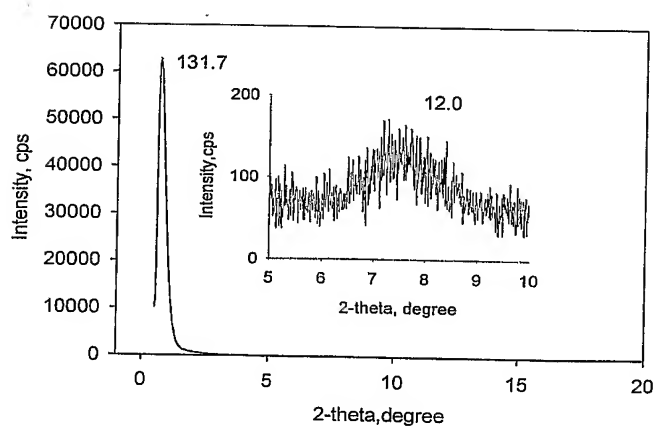
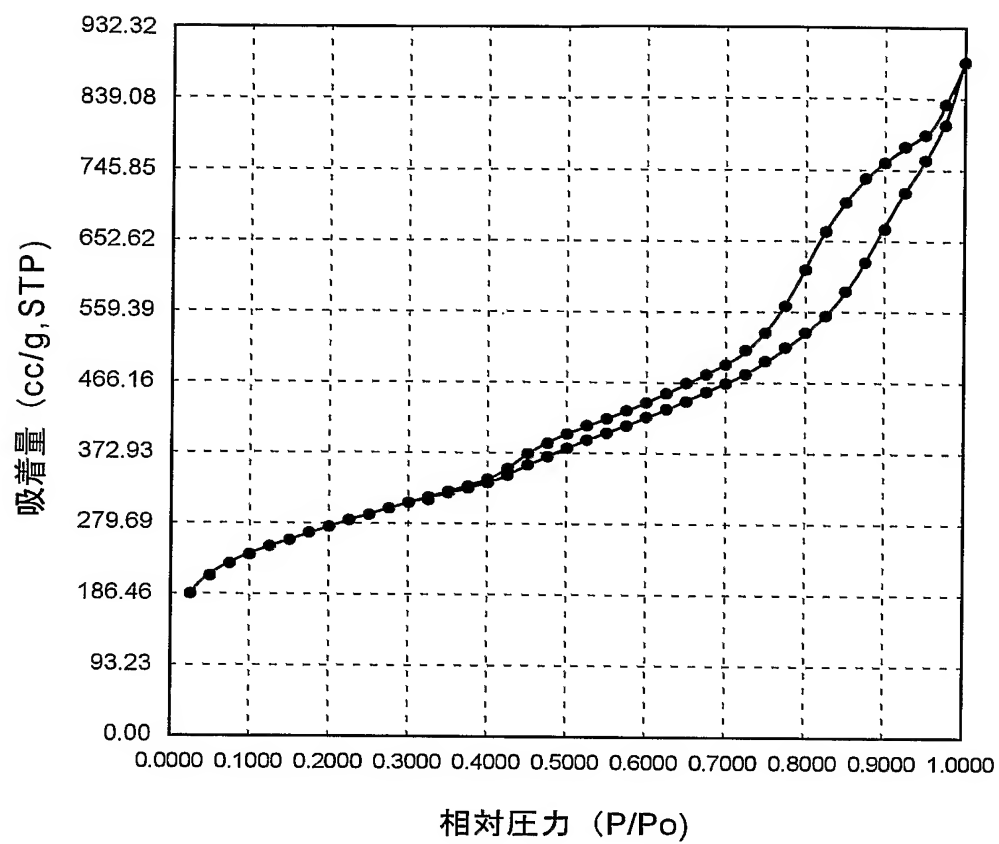


図 15



8/68

図16



9/68

図 17

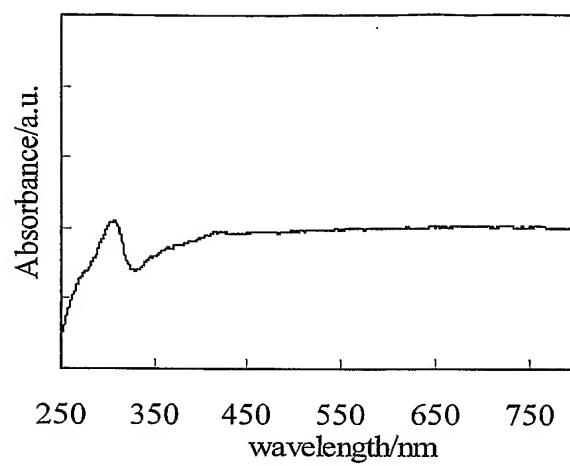
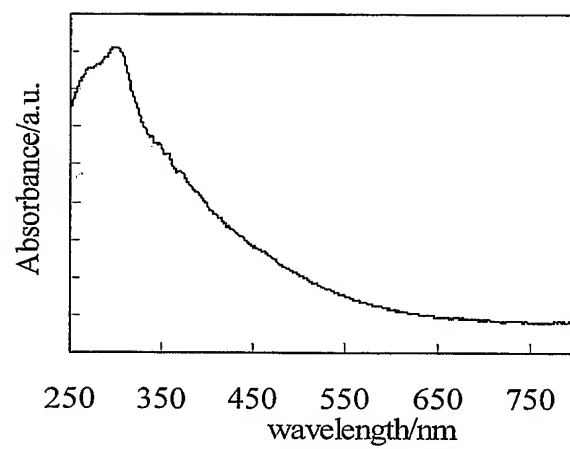


図 18



10/68

Fig 19

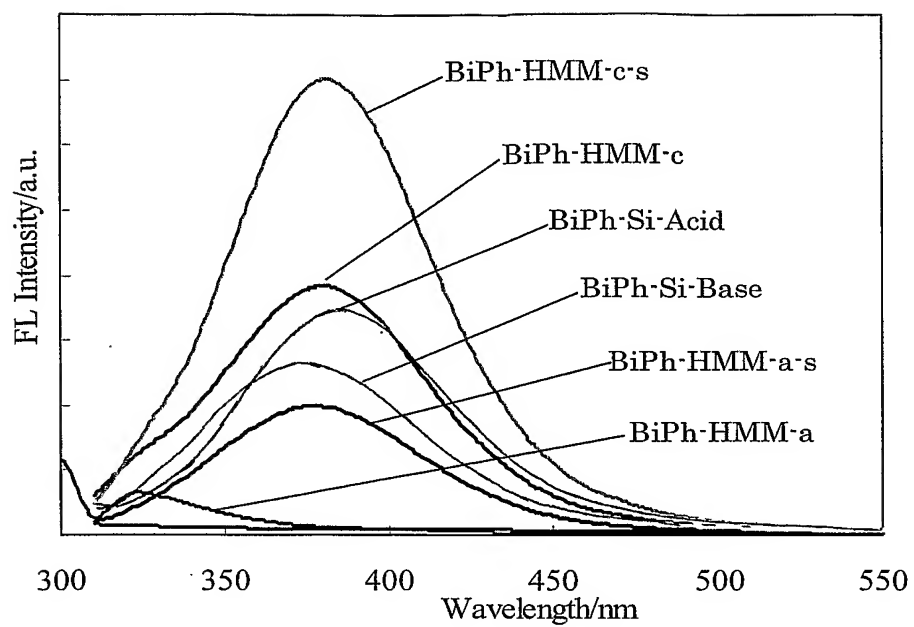
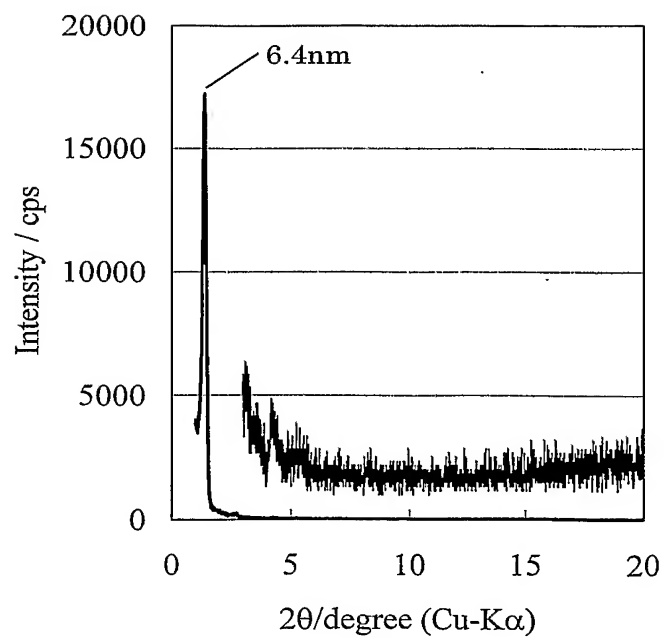


Fig 20



11/68

図21

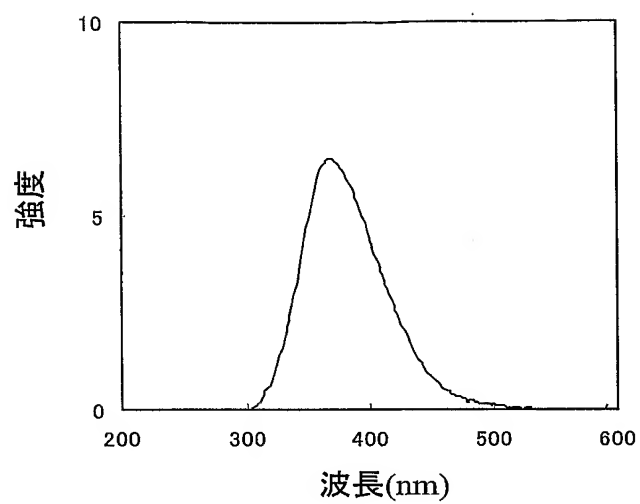


図22

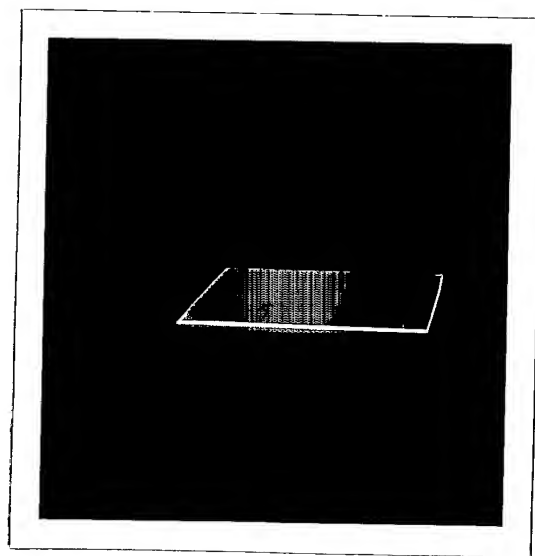


図23

12/68

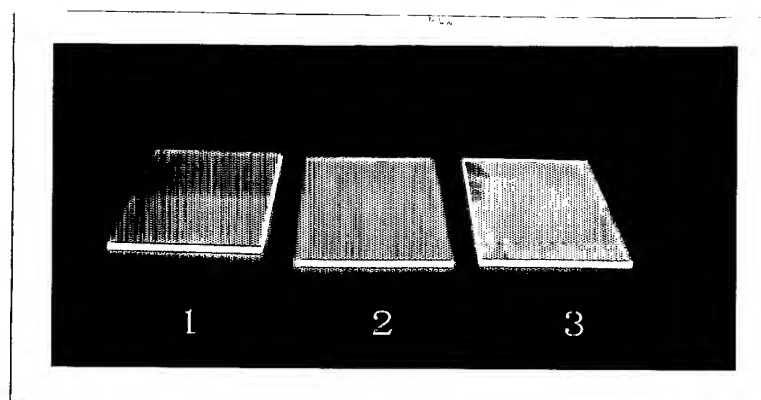
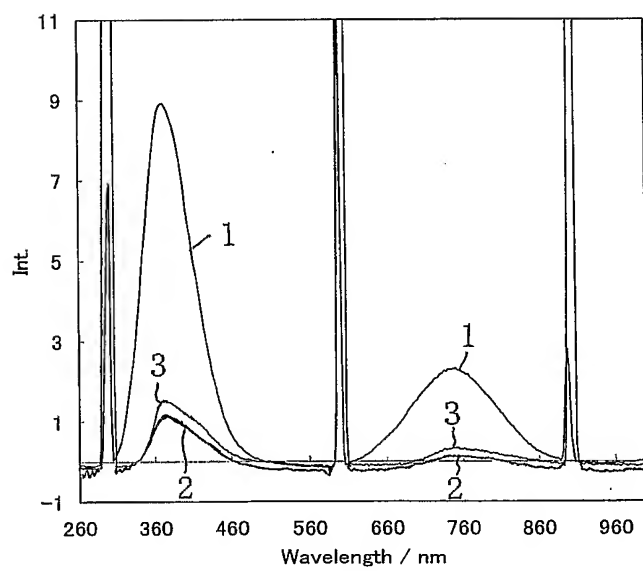
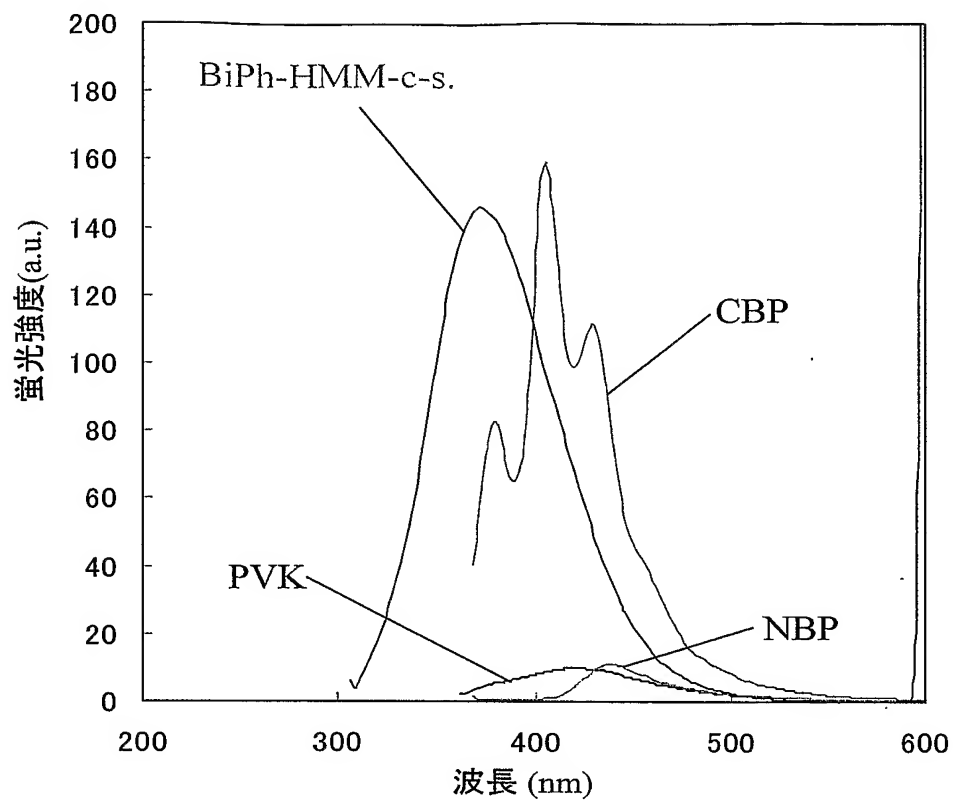


図24



13/68

図25



14/68

図26

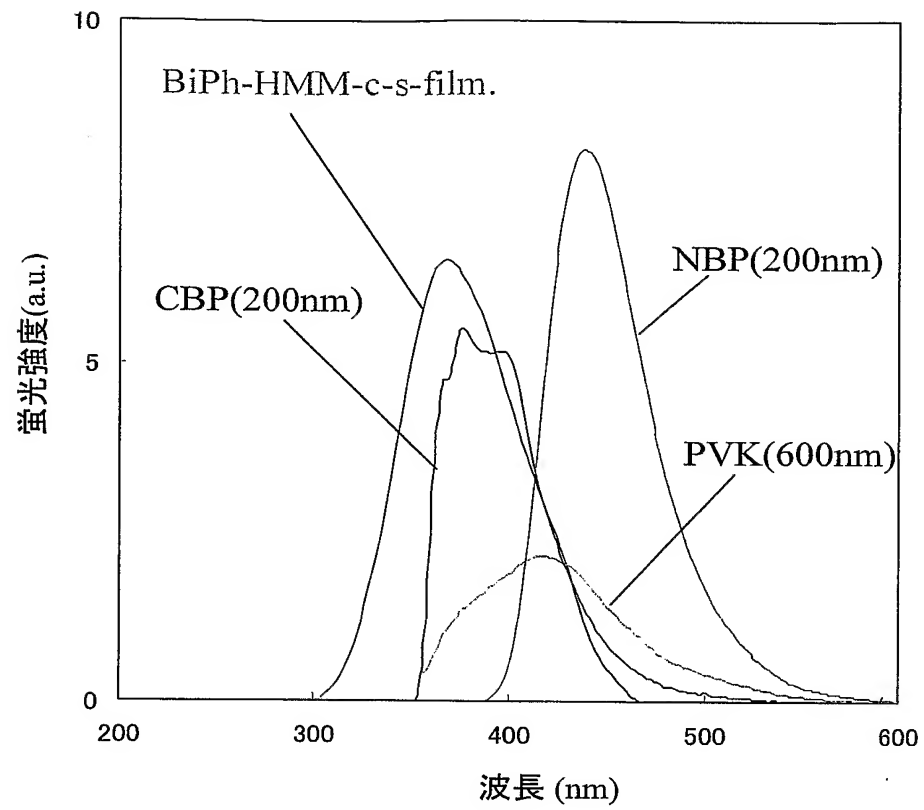


図27

15/68

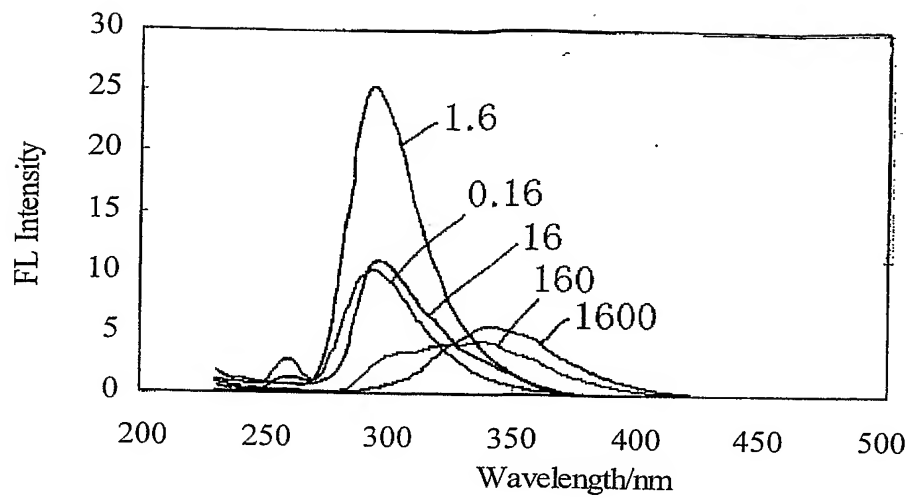


図28

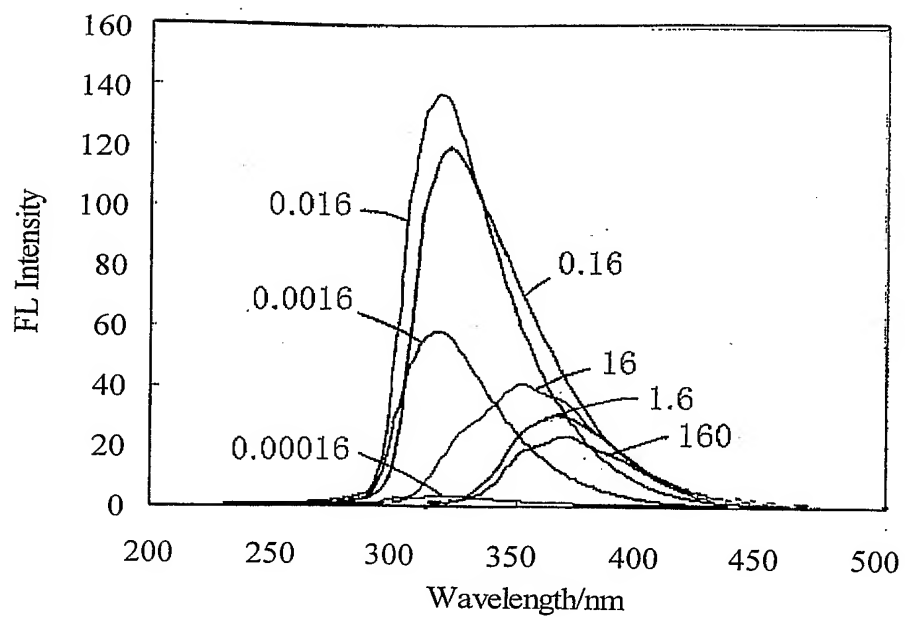


図29

16/68

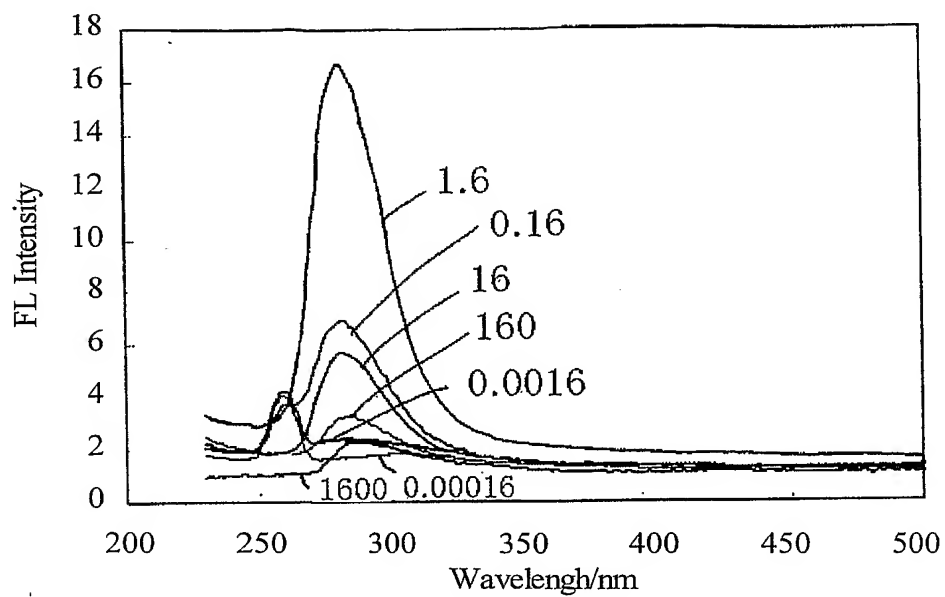
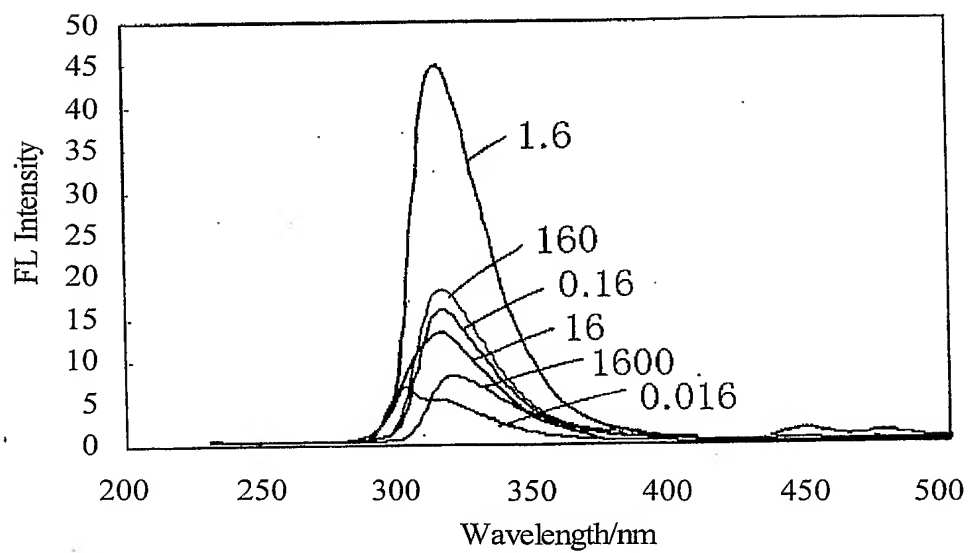
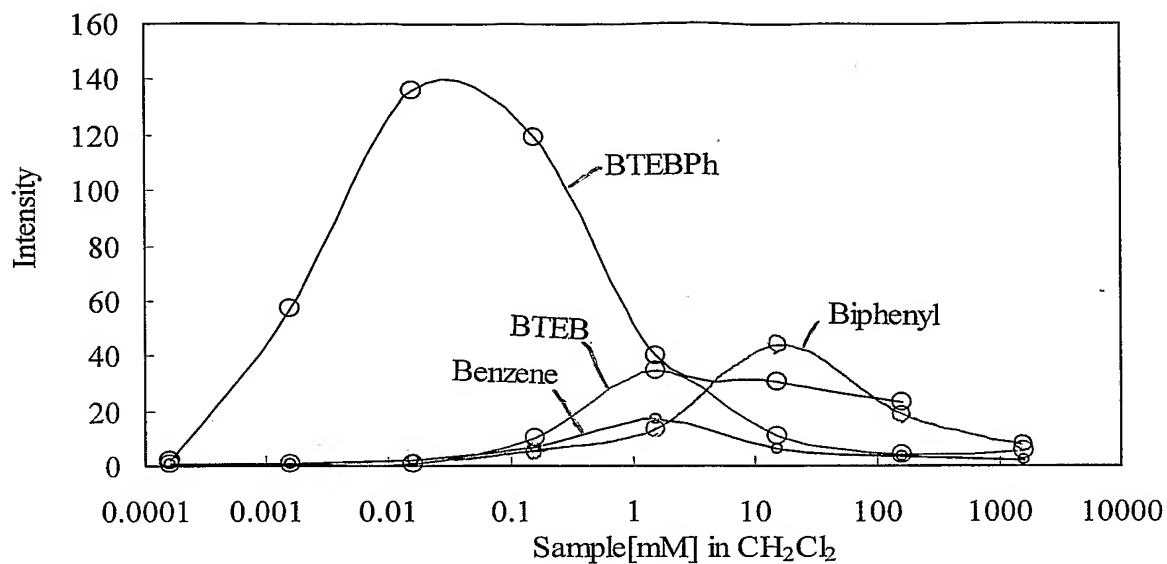


図30



31

17/68



32

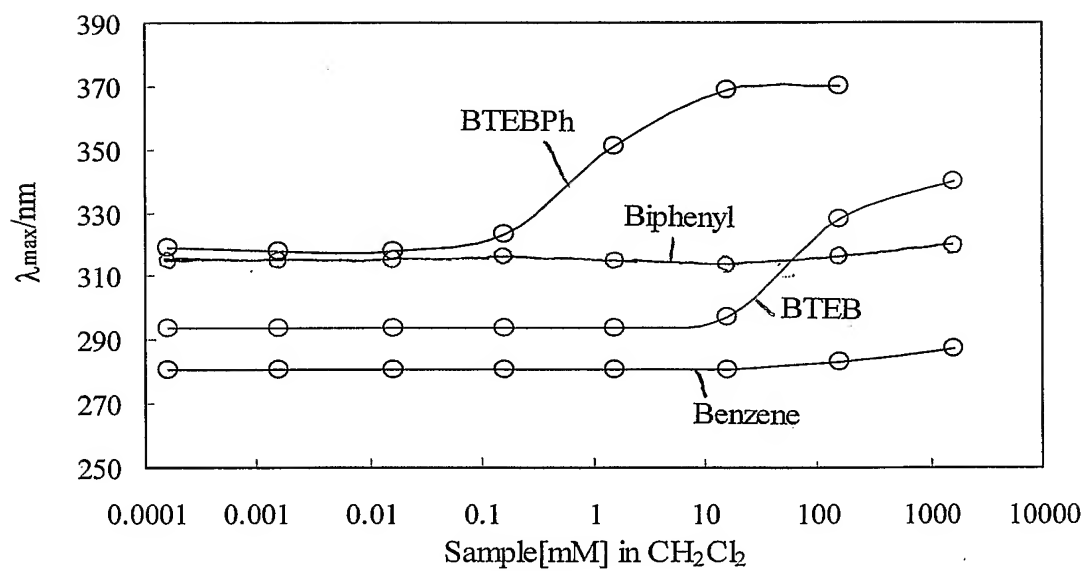


図33

18/68

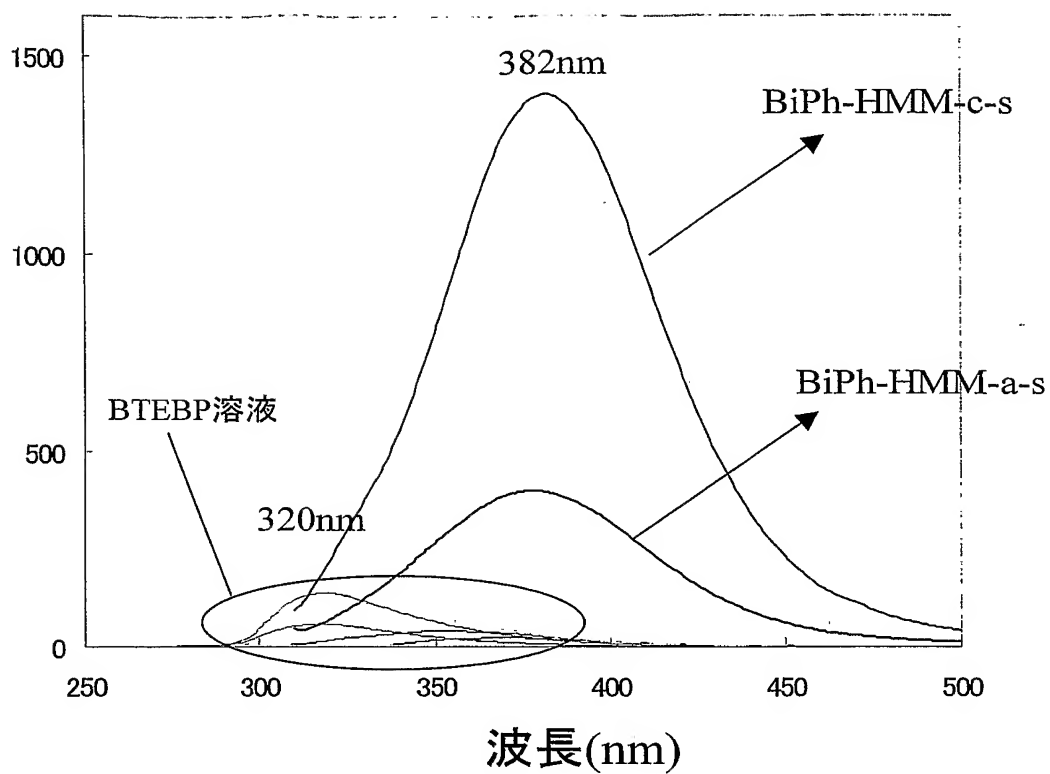


図34

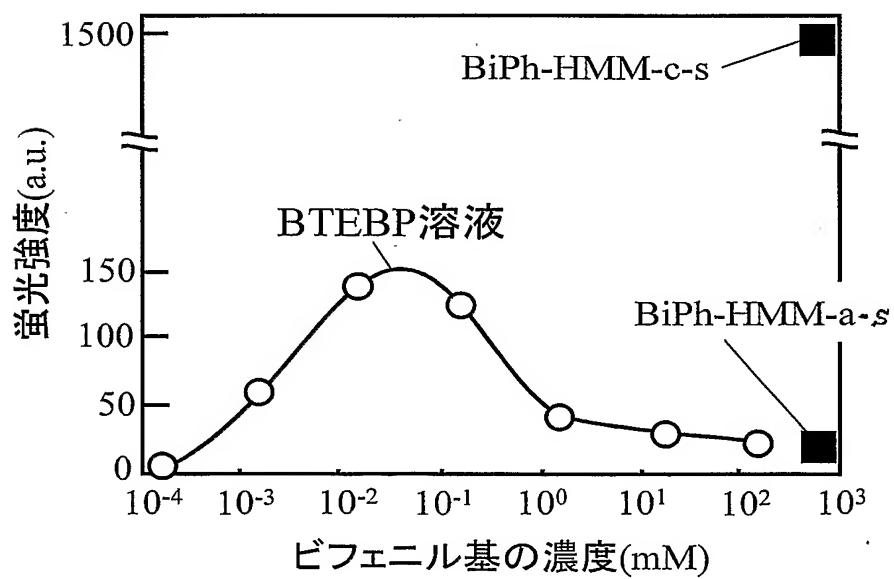


図35

19/68

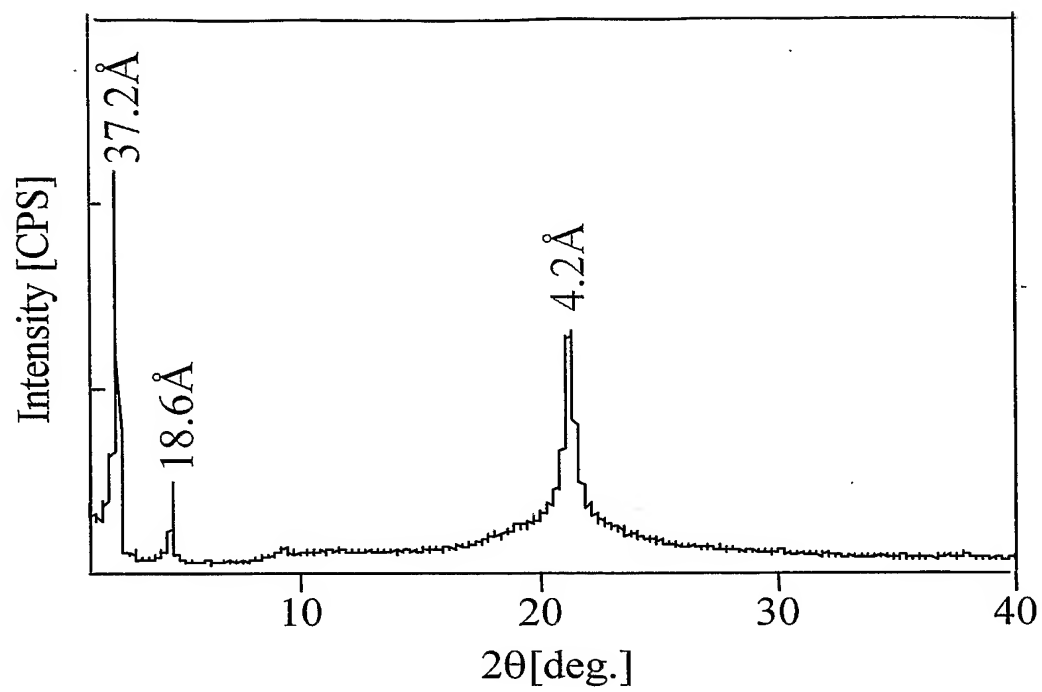
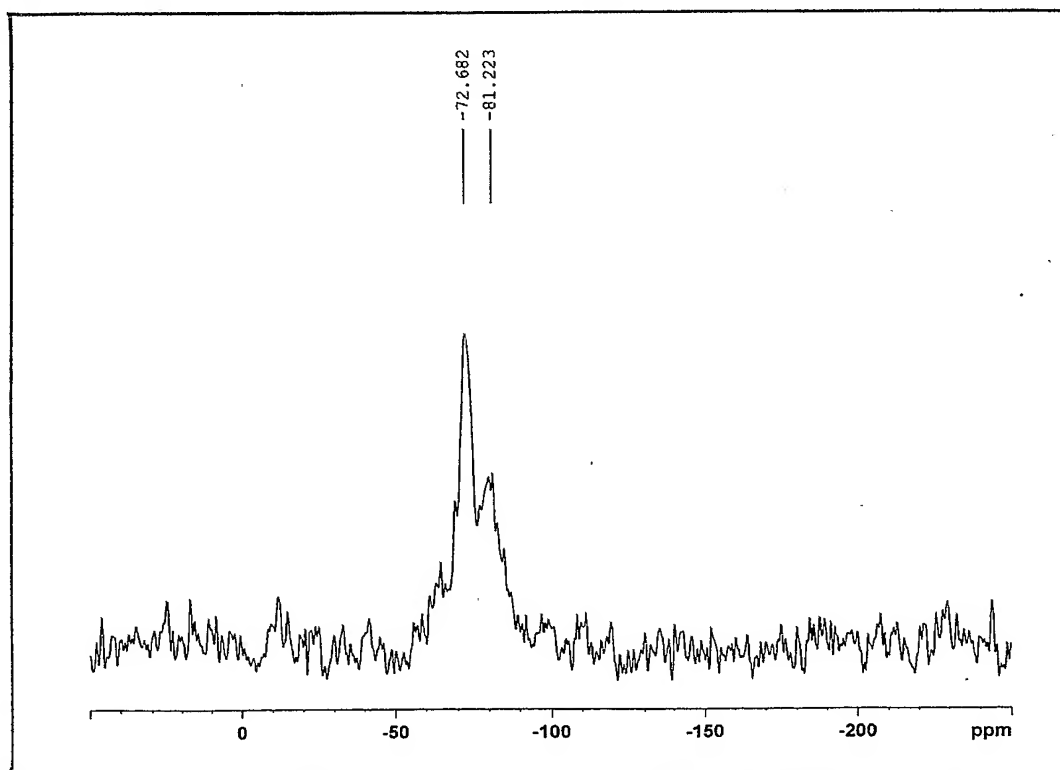


図36



20/68

図37

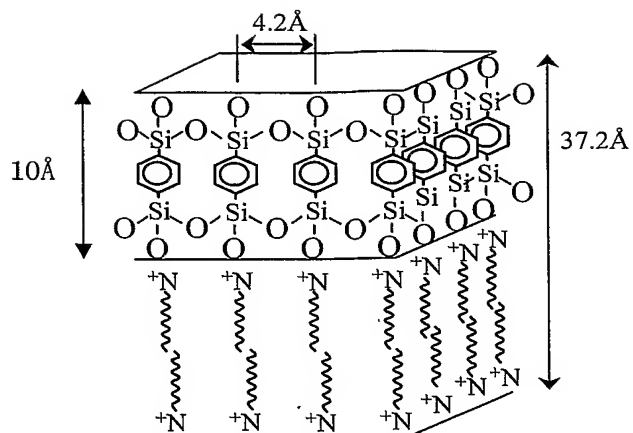
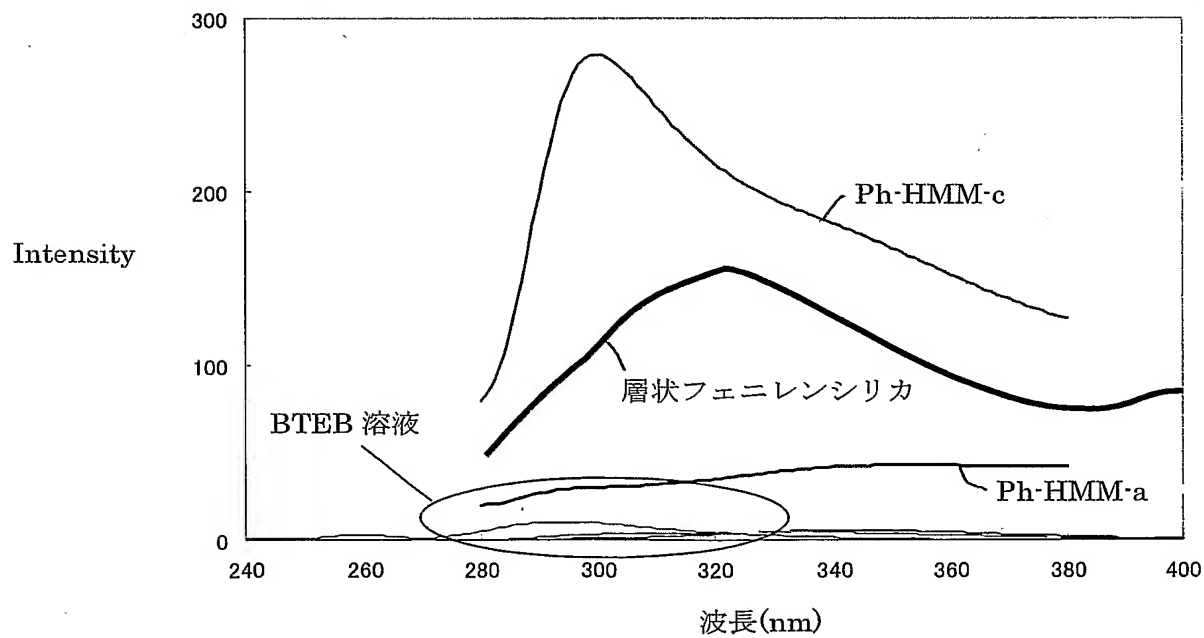


図38



21/68

図39

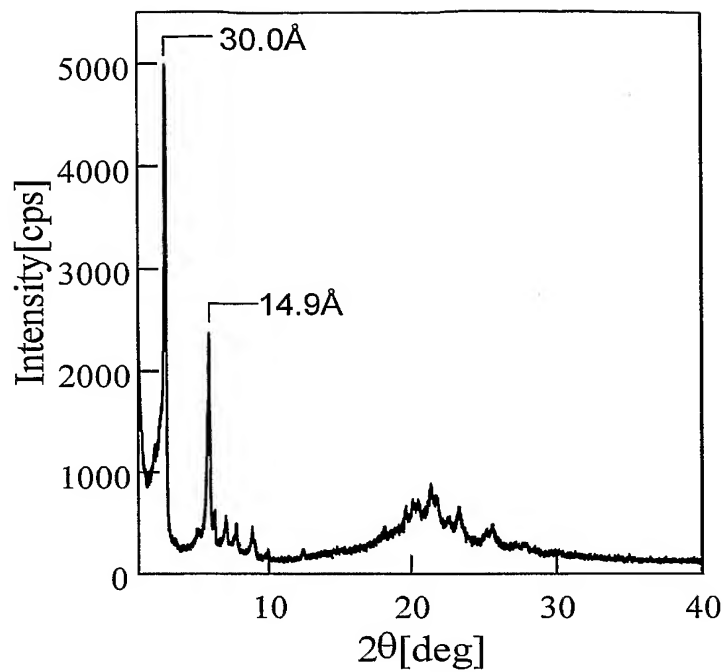


図40

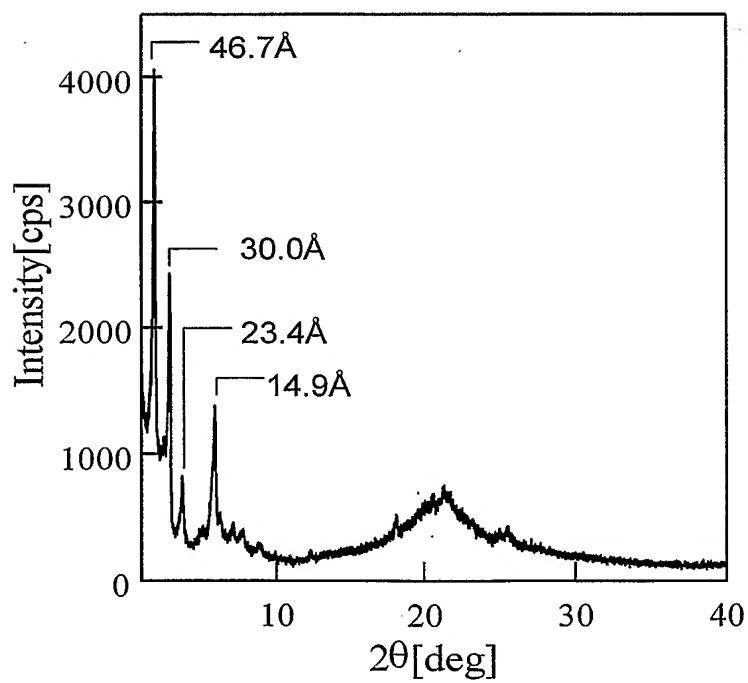


図41

22/68

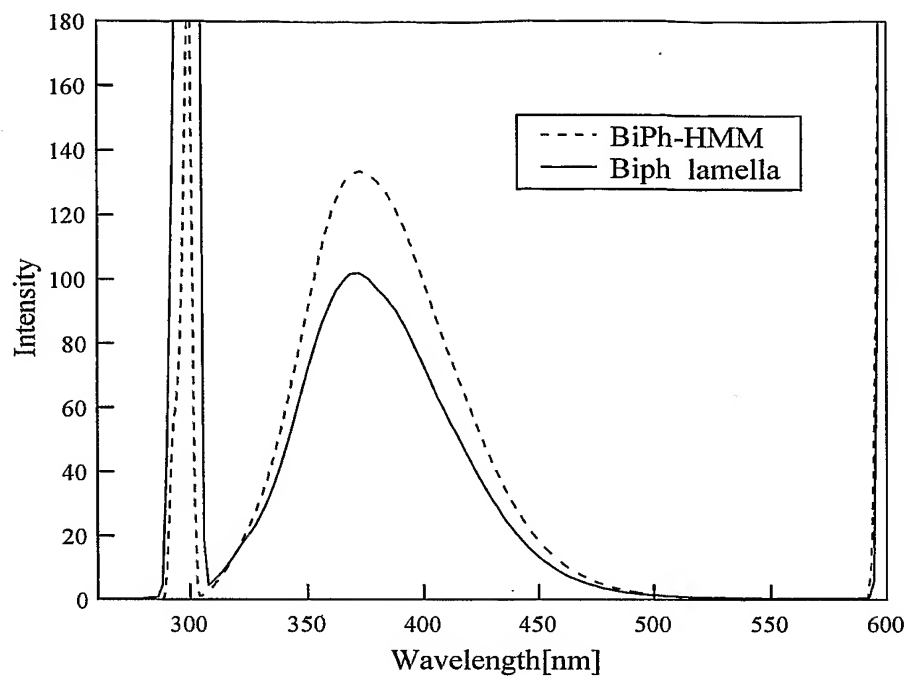
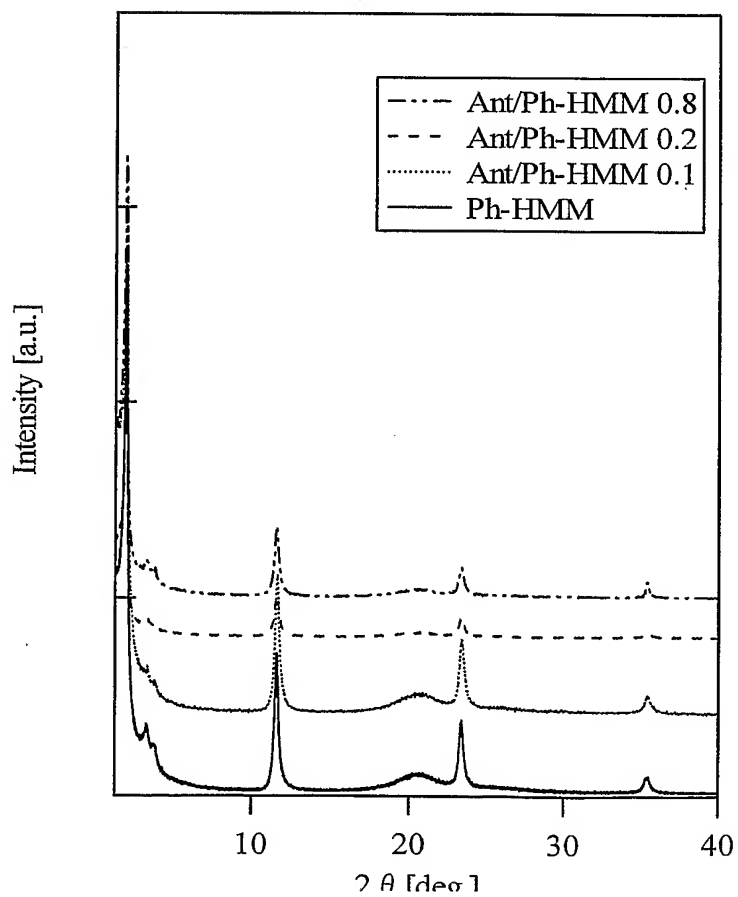


図42



23/68

図43

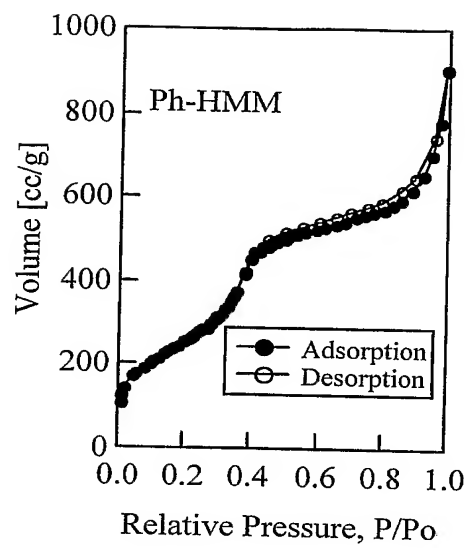
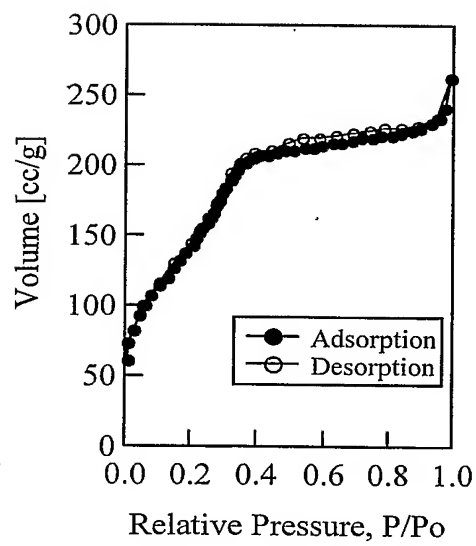


図44



24/68

図45

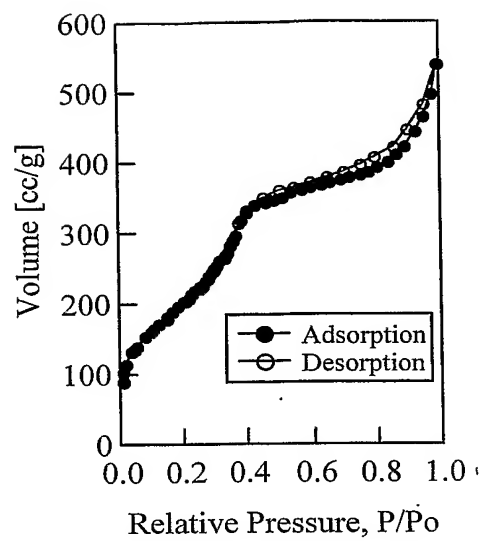
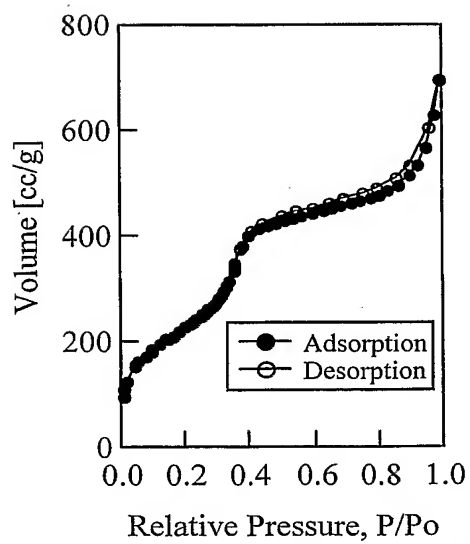


図46



25/68

図47

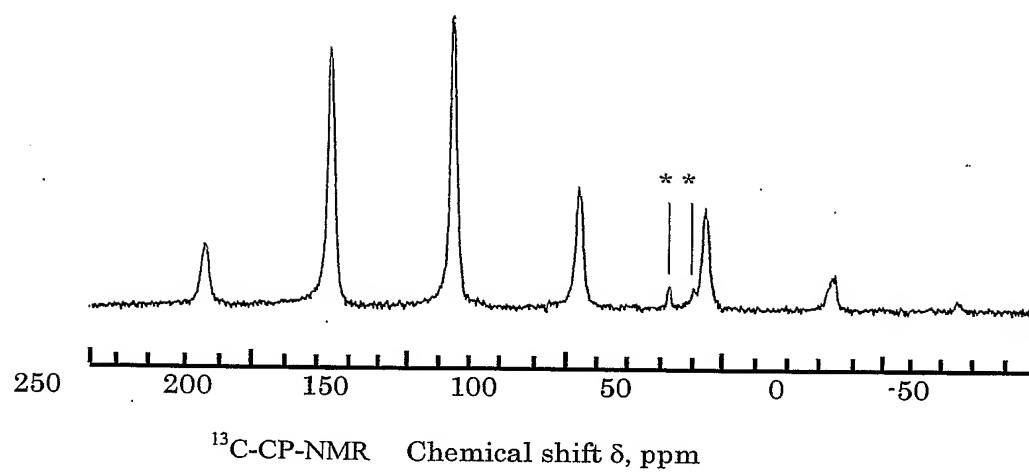
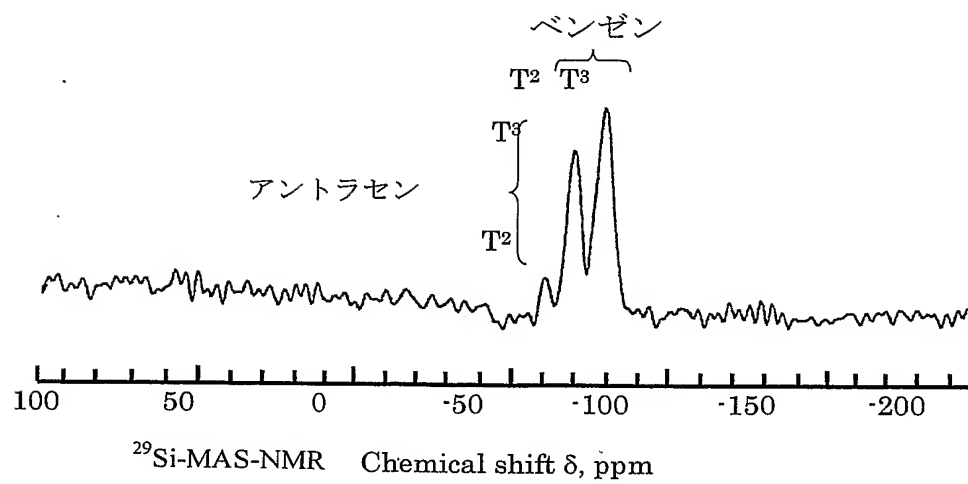


図48



26/68

図49

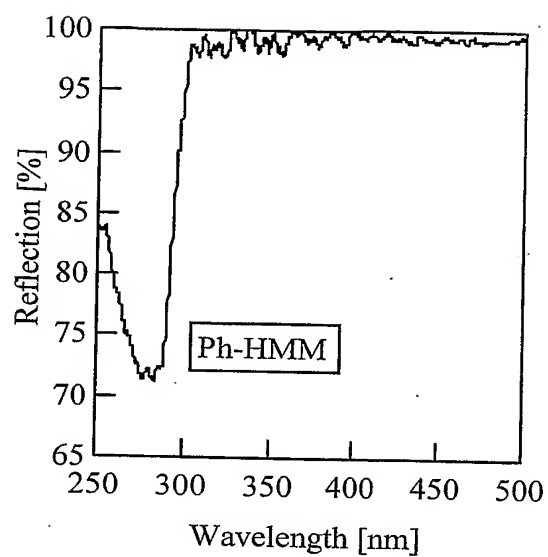


図50

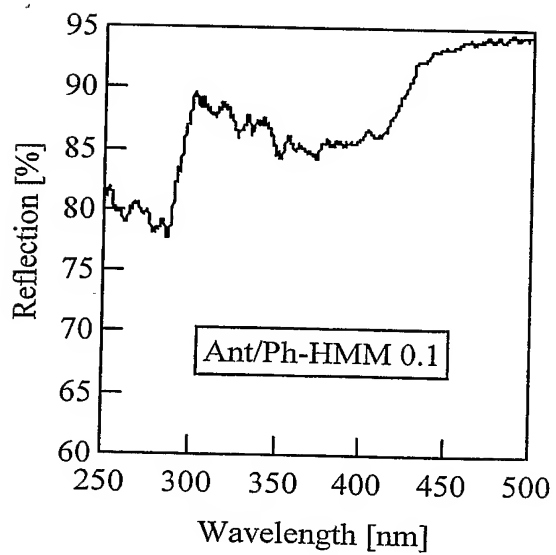


図51

27/68

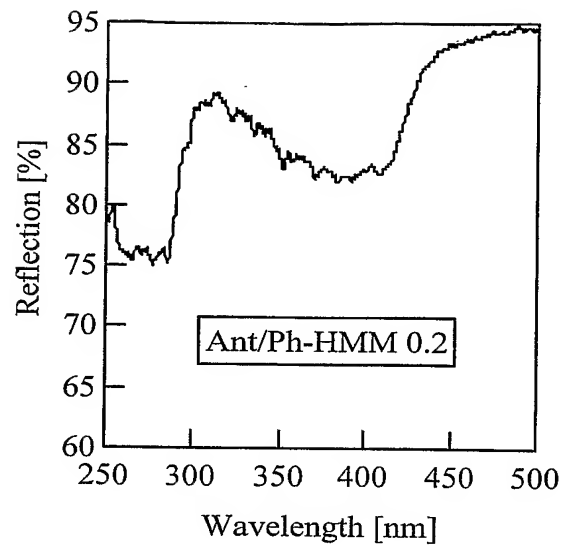
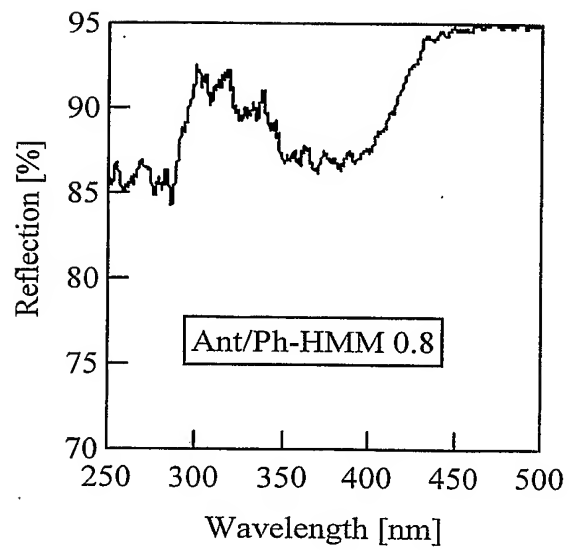


図52



28/68

図53

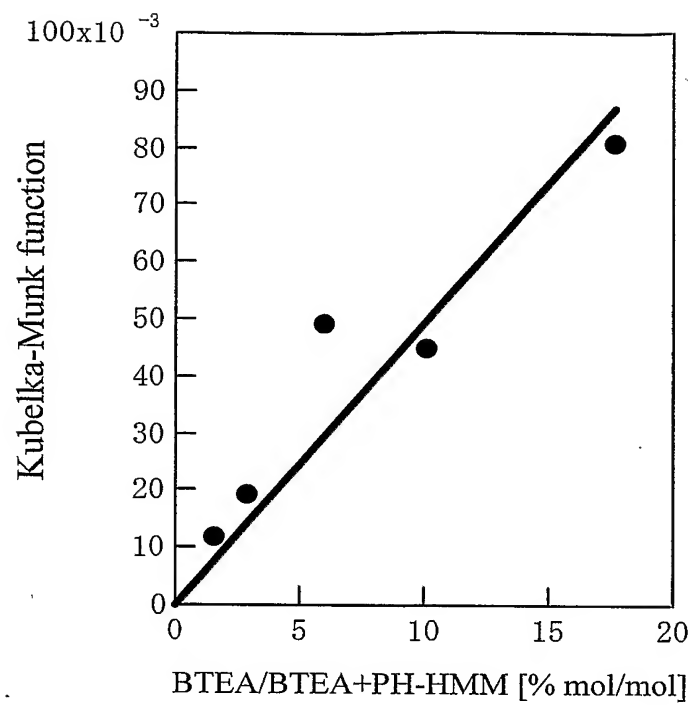
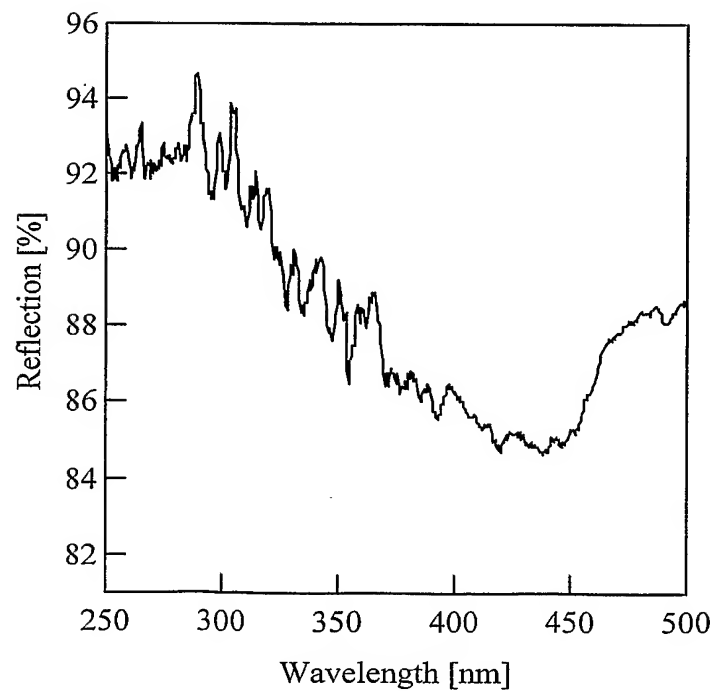


図54



29/68

図55

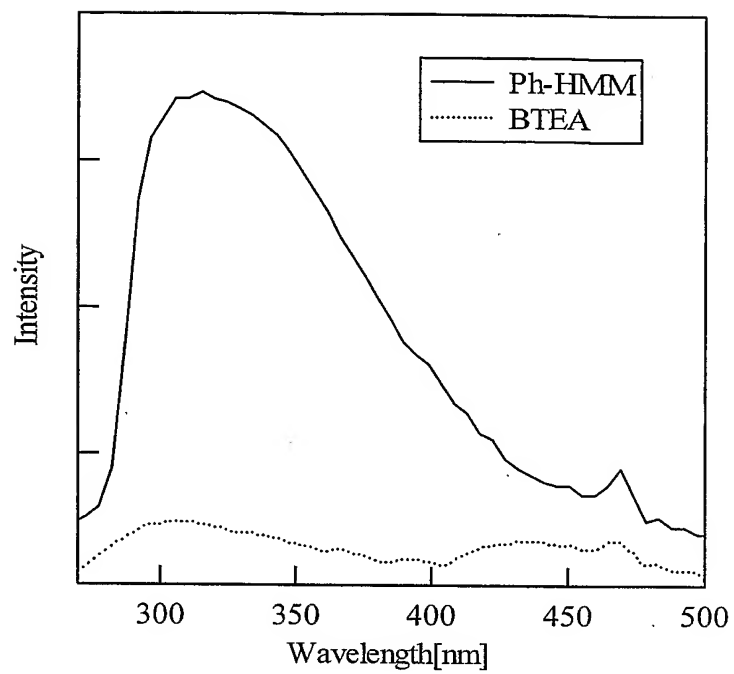


図56

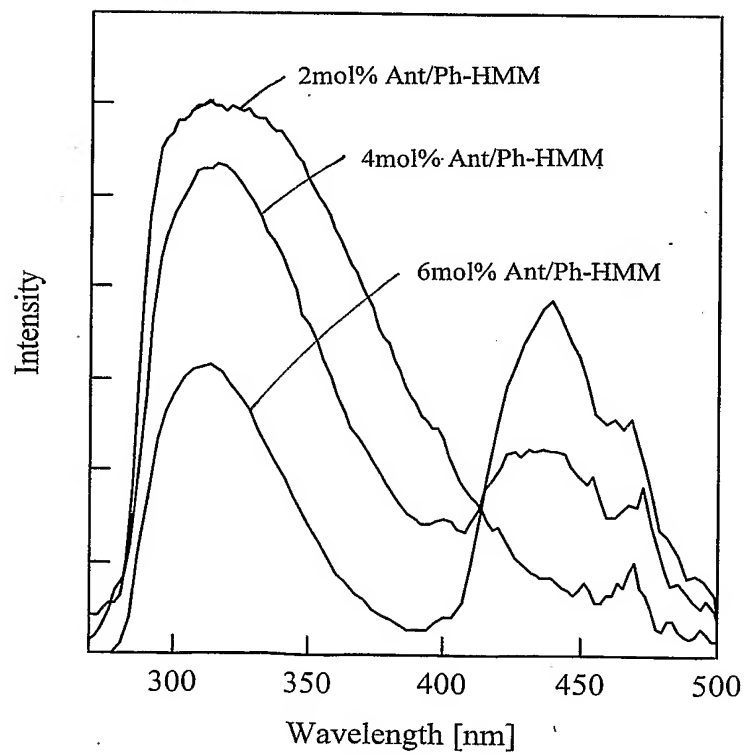


図57

30/68

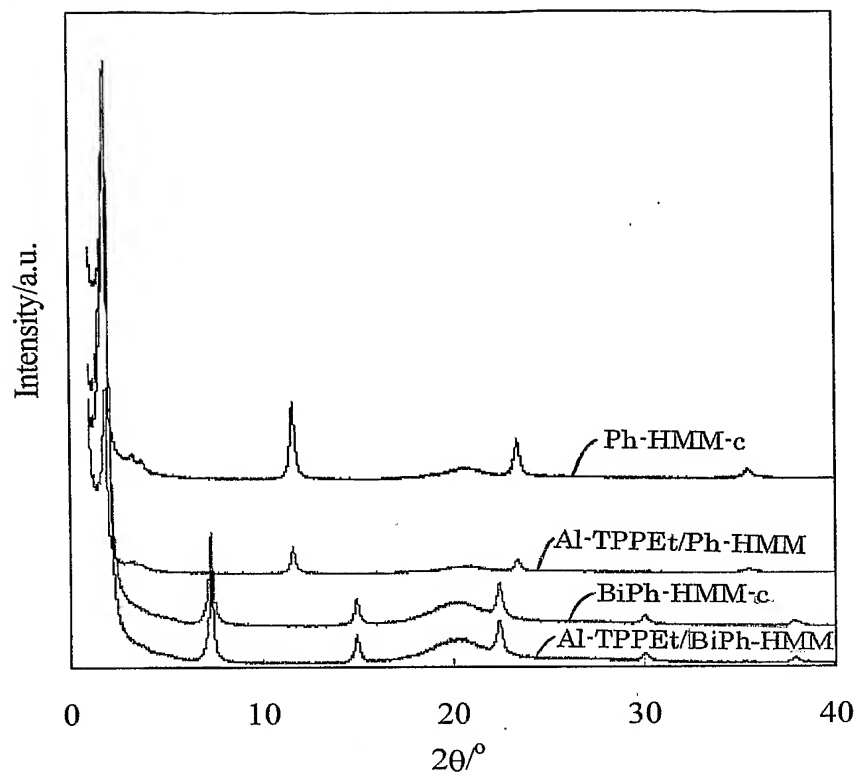


図58

31/68

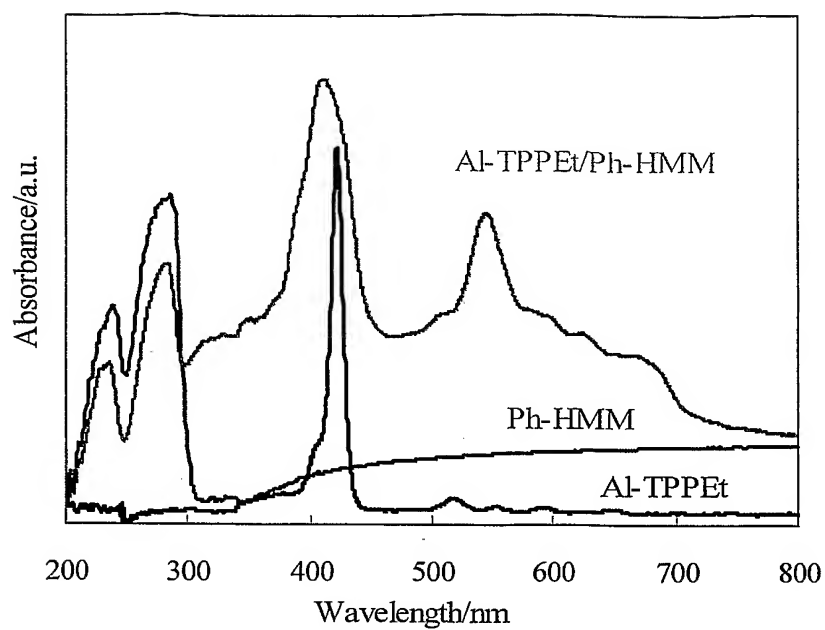
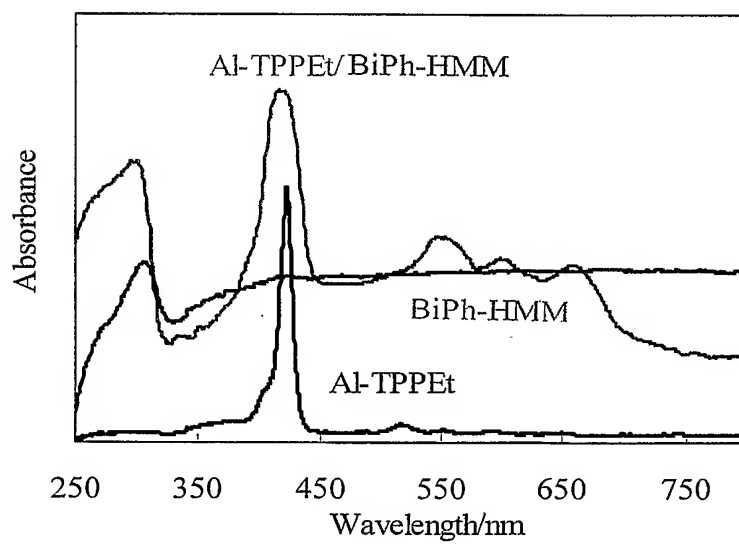


図59



32/68

図60

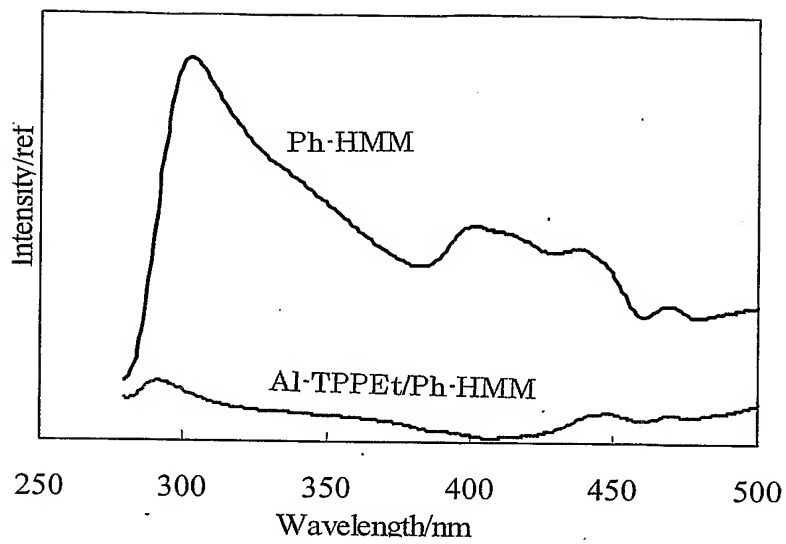
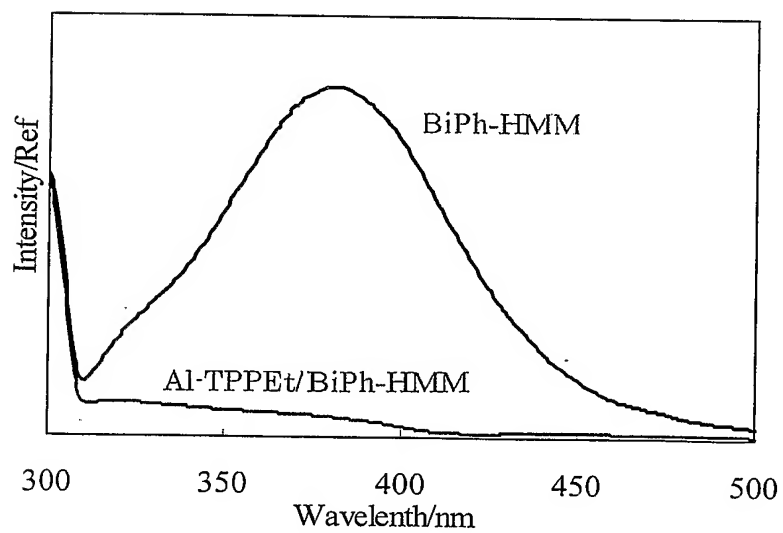


図61



33/68

図62

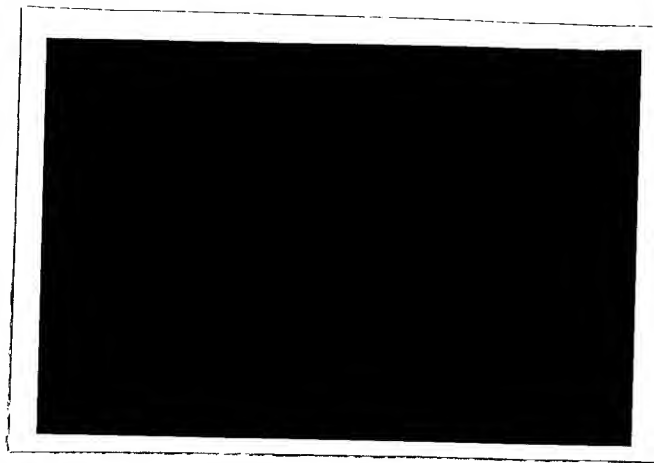


図63

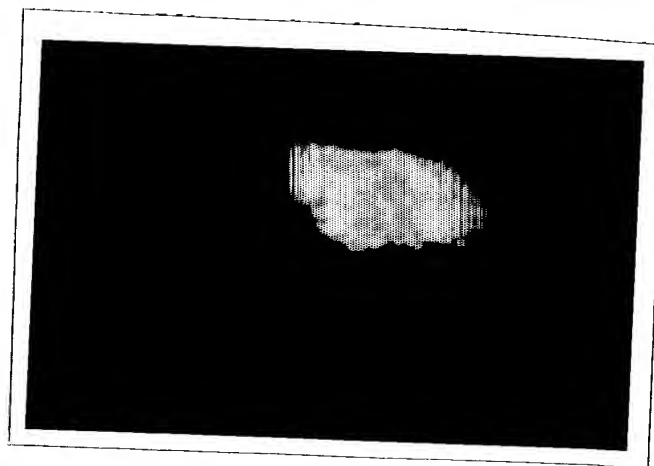


図64

34/68

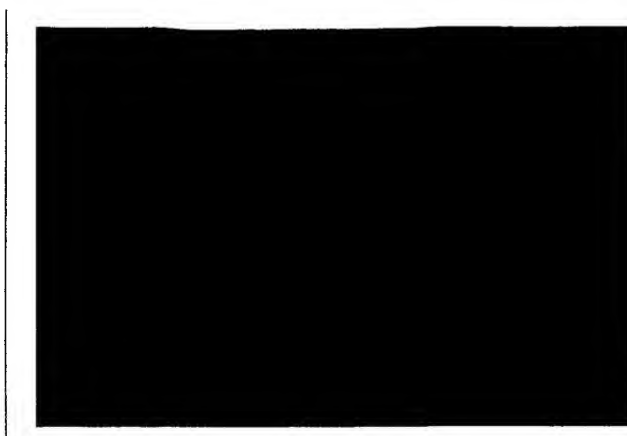
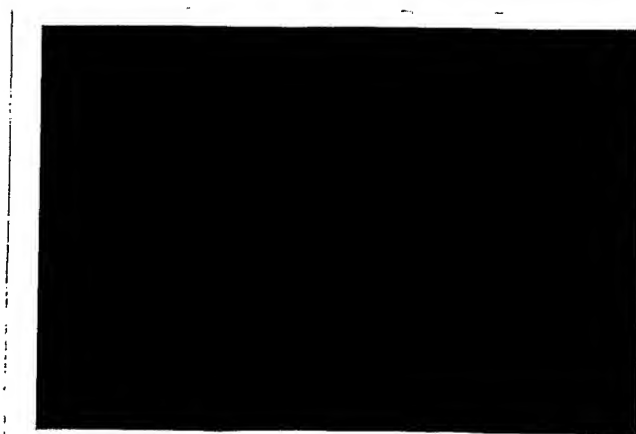


図65



図66



35/68

図67

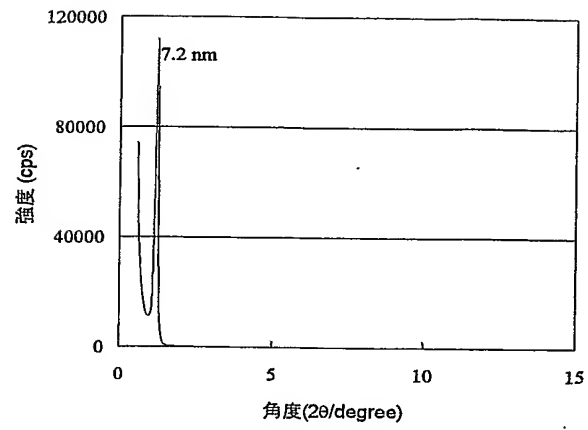
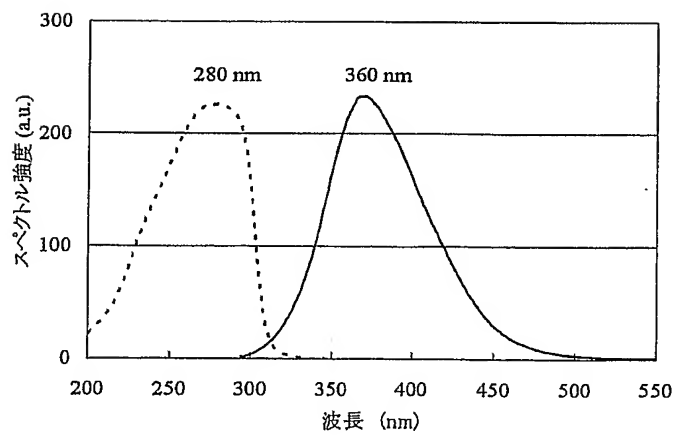


図68



36/68

図69

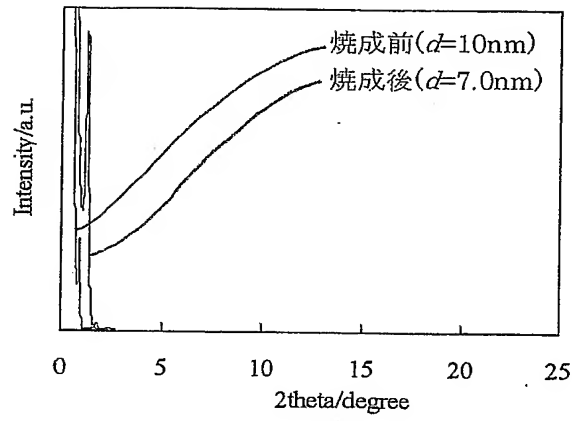


図70

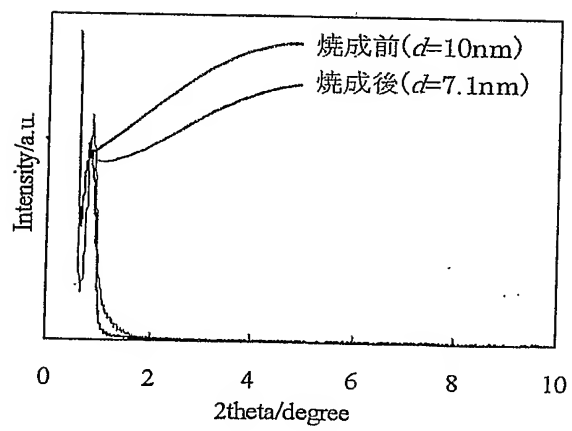


図71

37/68

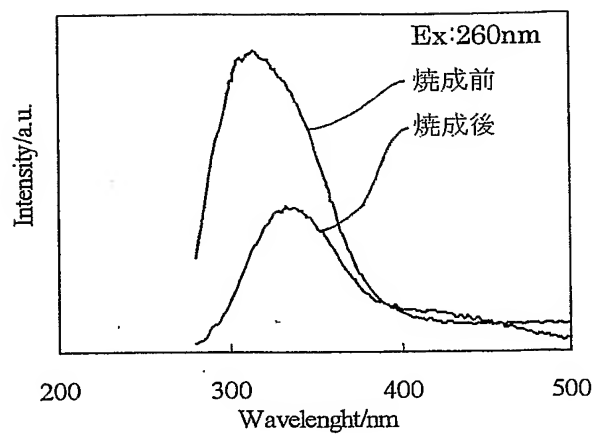


図72

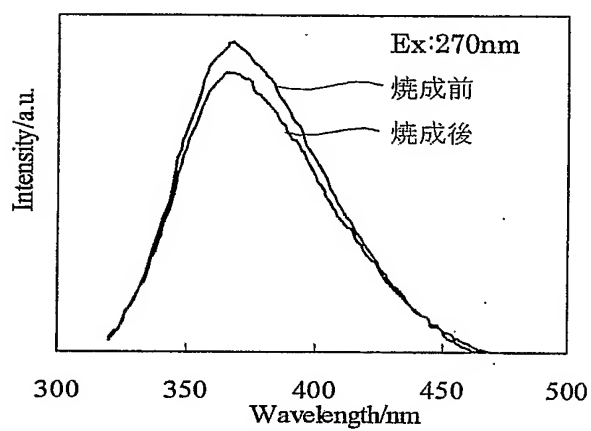
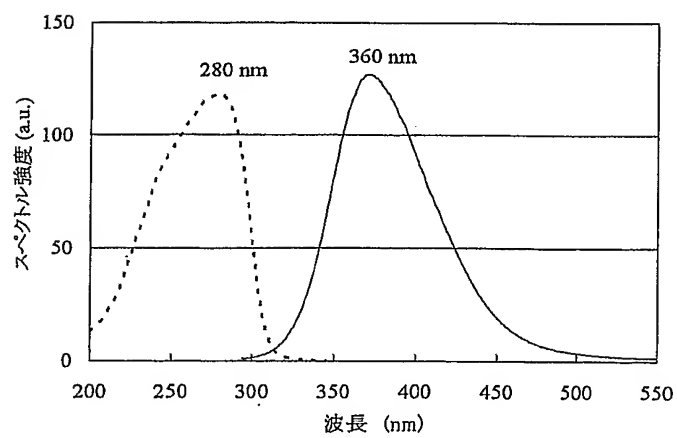


図73



38/68

図74

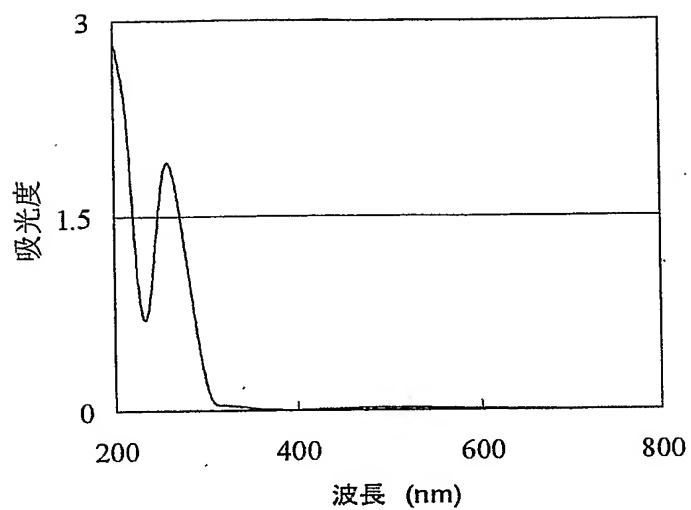
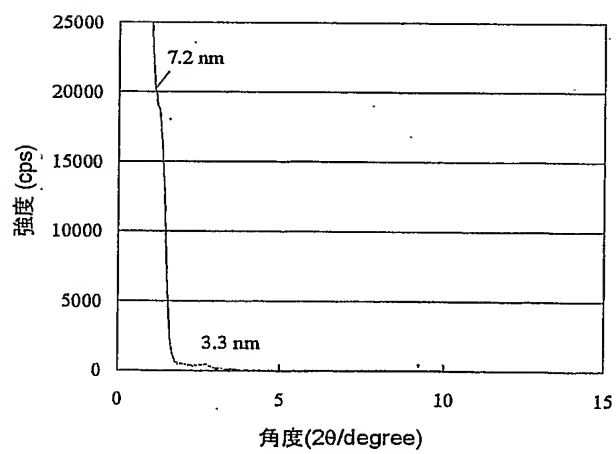


図75



39/68

図76

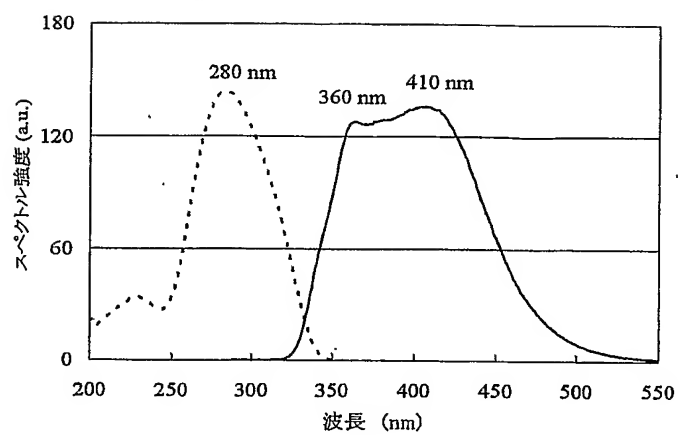
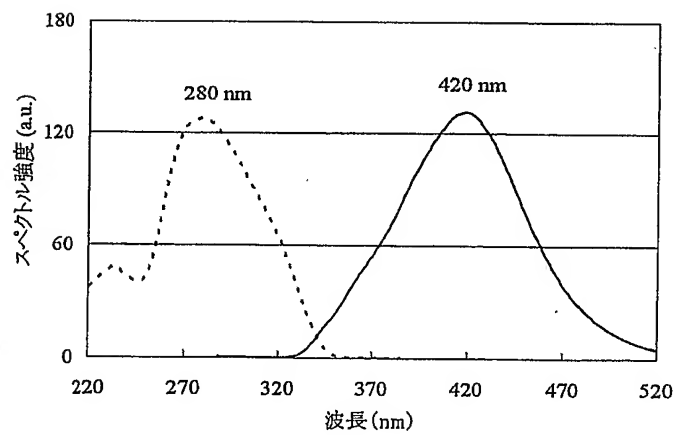


図77



40/68

図78

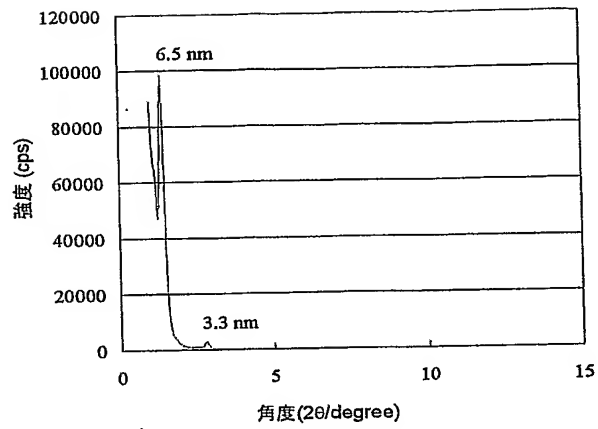


図79

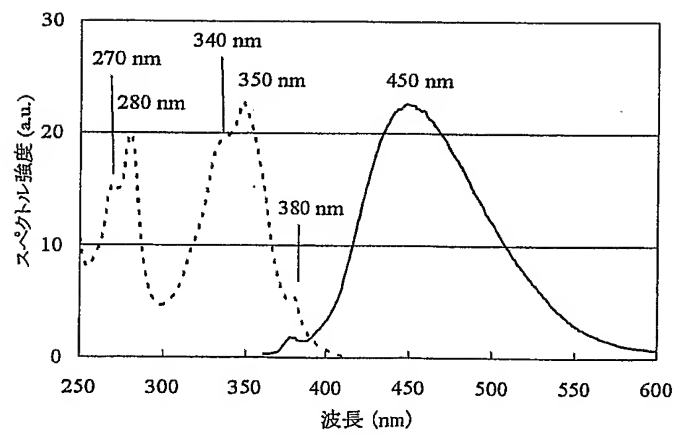


図80

41/68

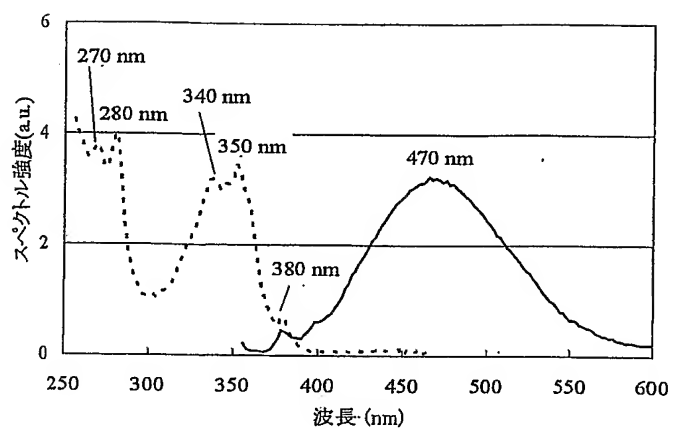


図81

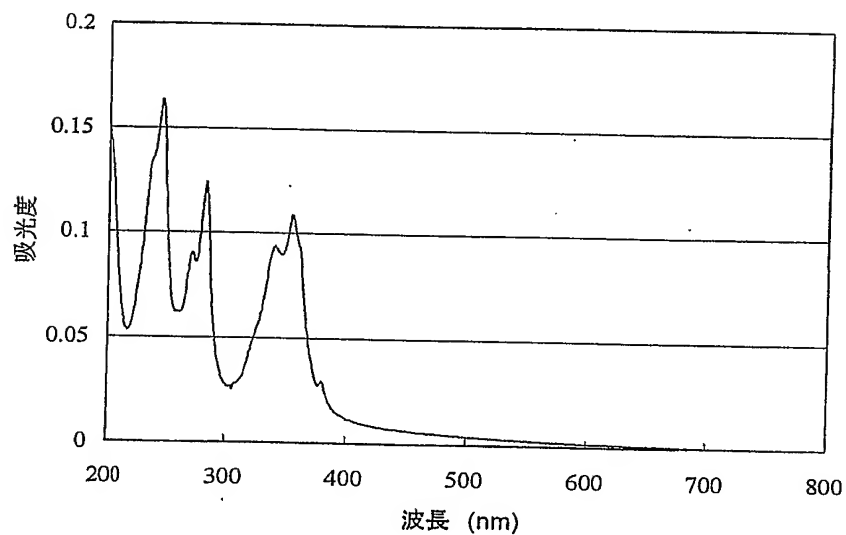
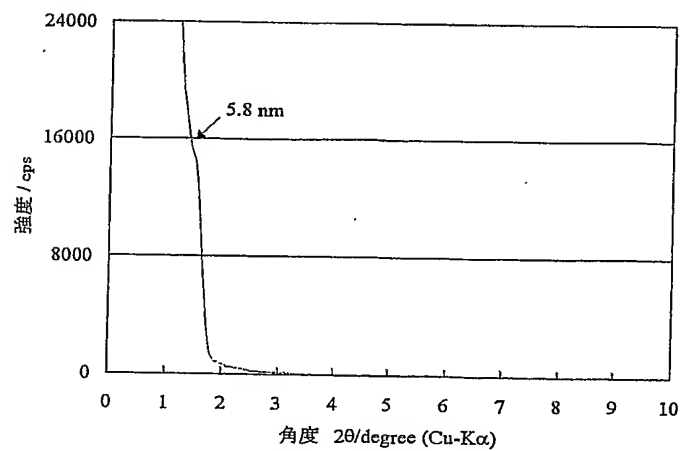


図82



42/68

図83

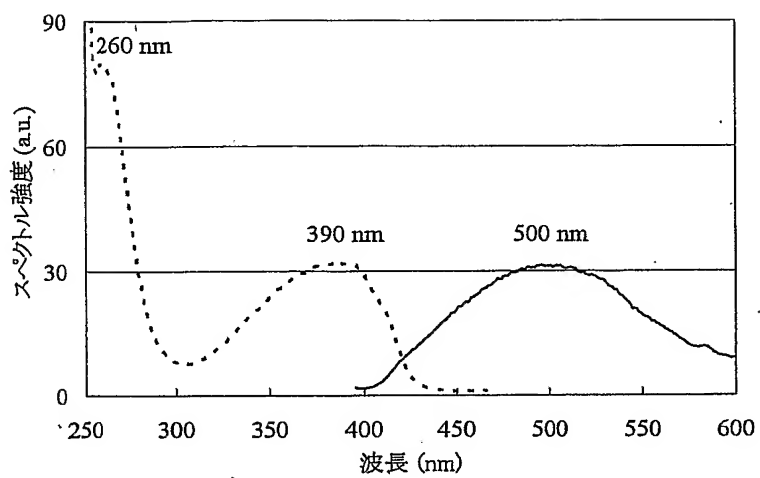
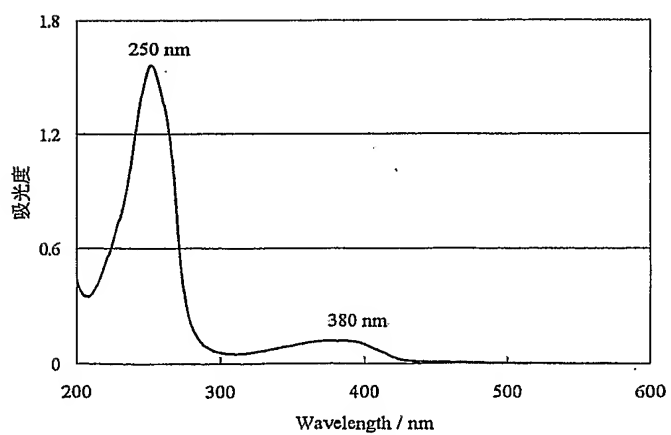


図84



43/68

図85

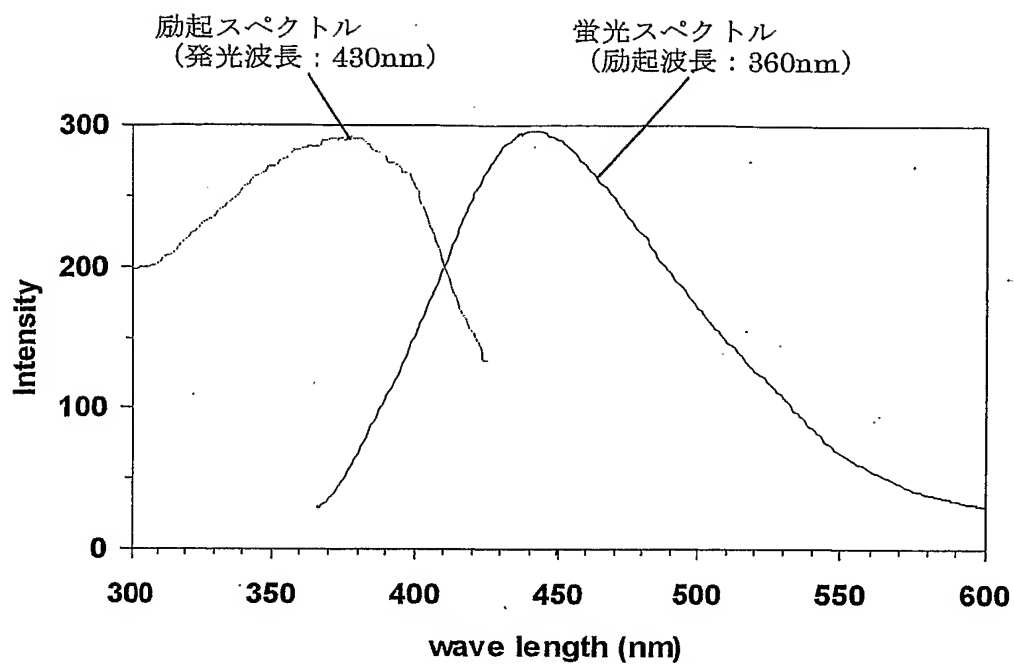
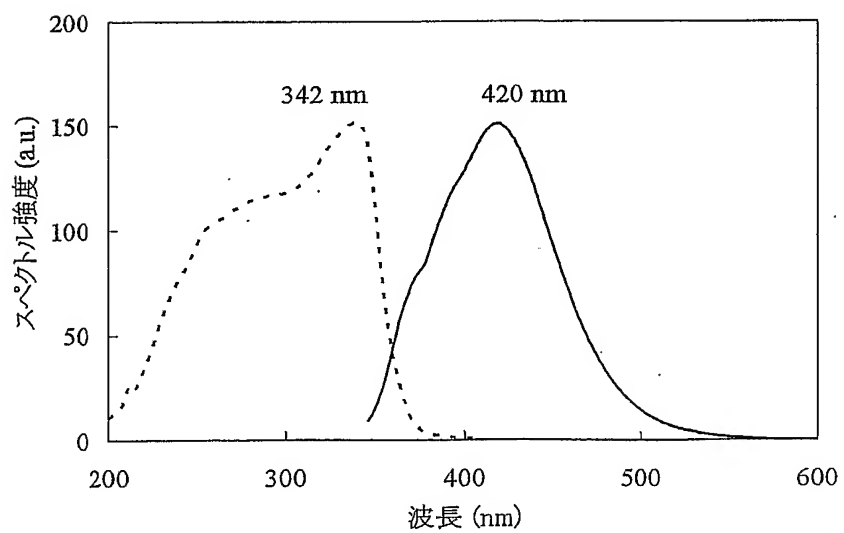


図86



44/68

図87

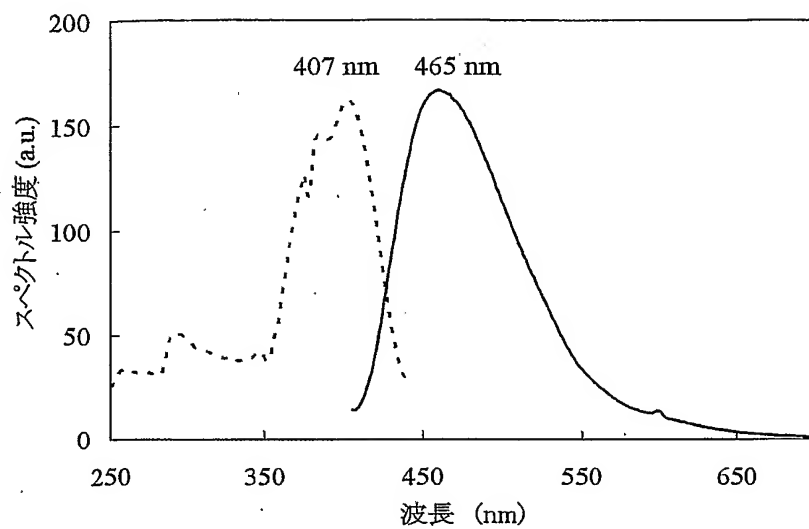
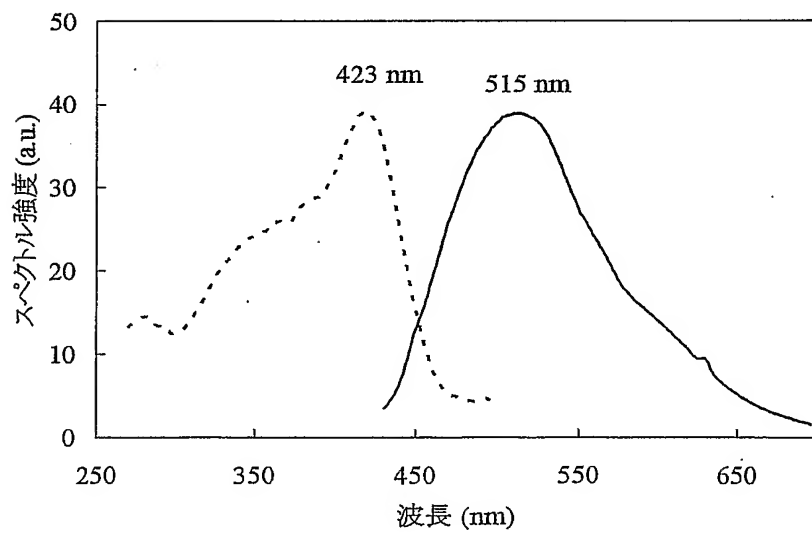


図88



45/68

図89

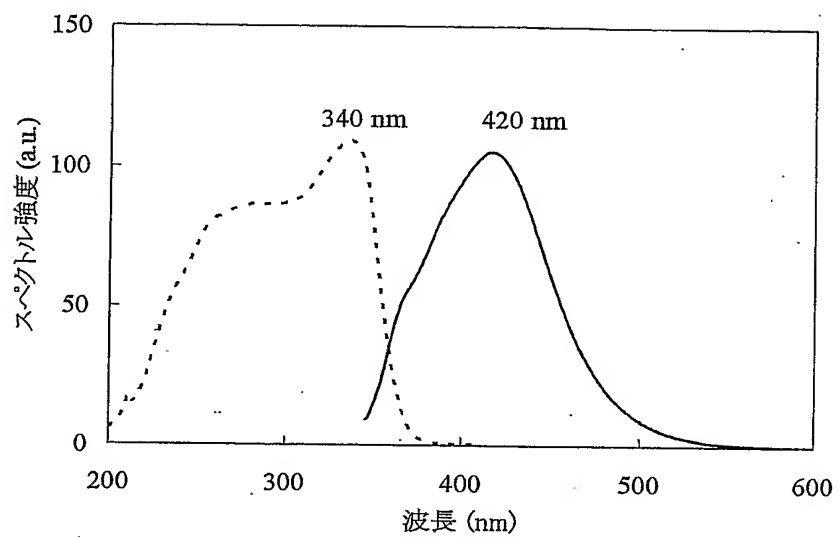
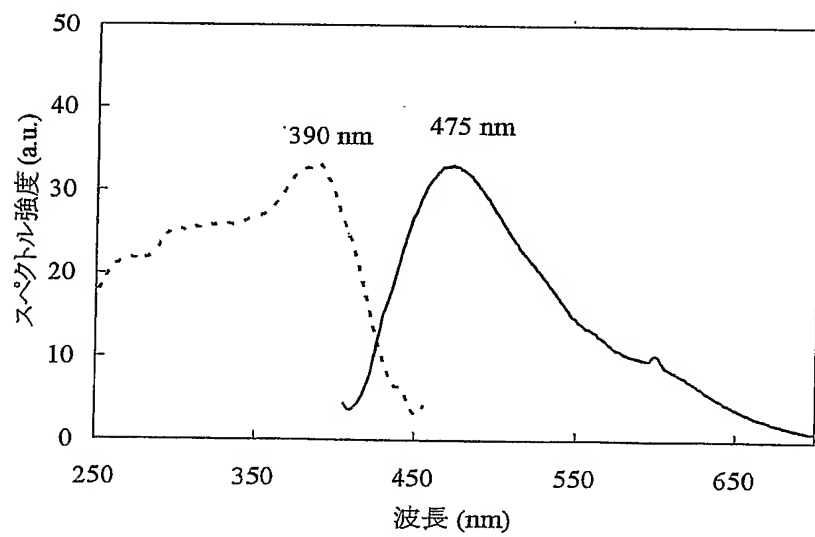


図90



46/68

図91

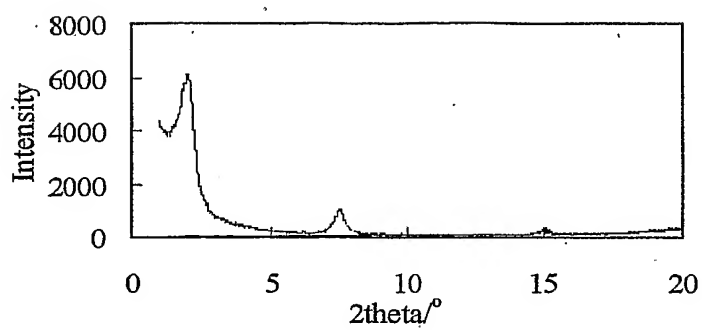


図92

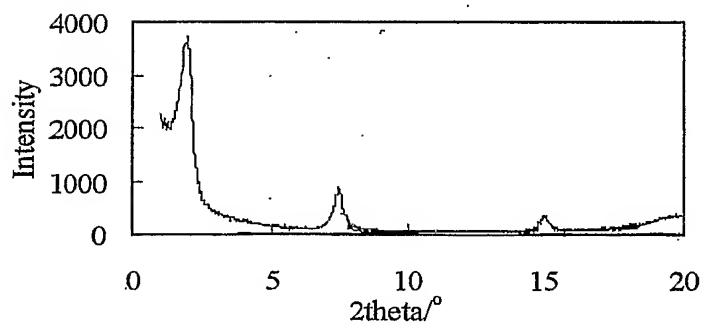


図93

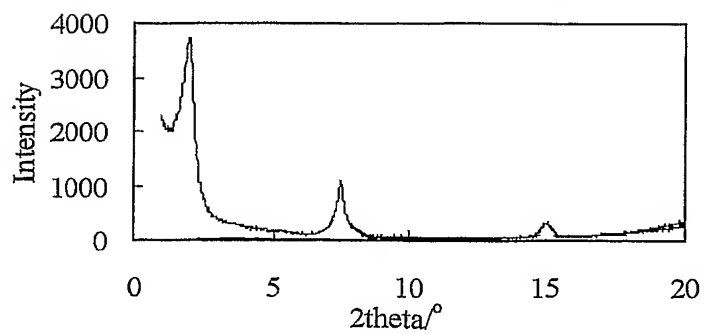


図94

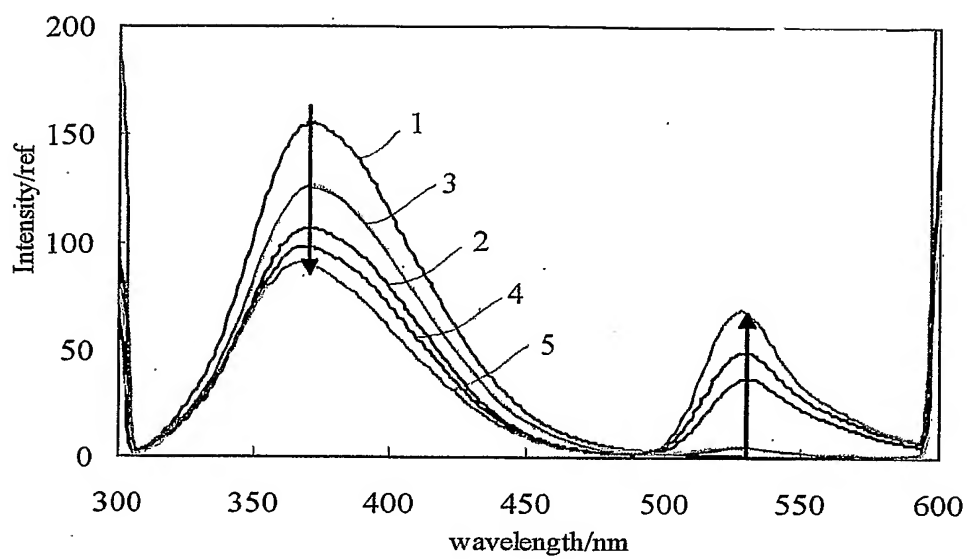
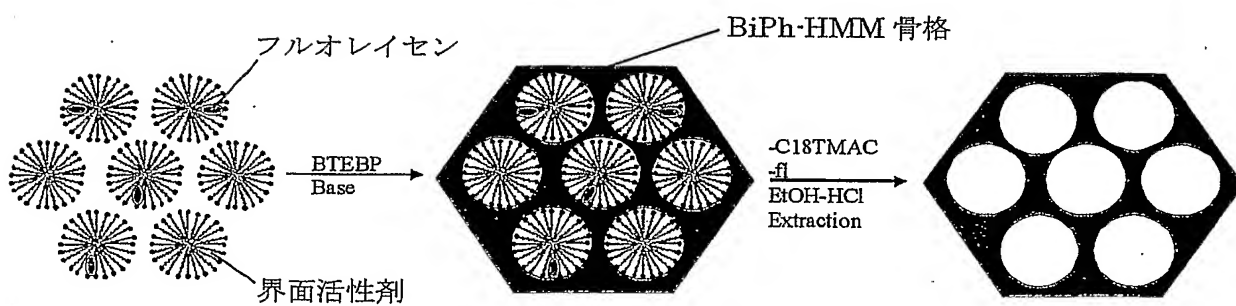


図95



48/68

図96

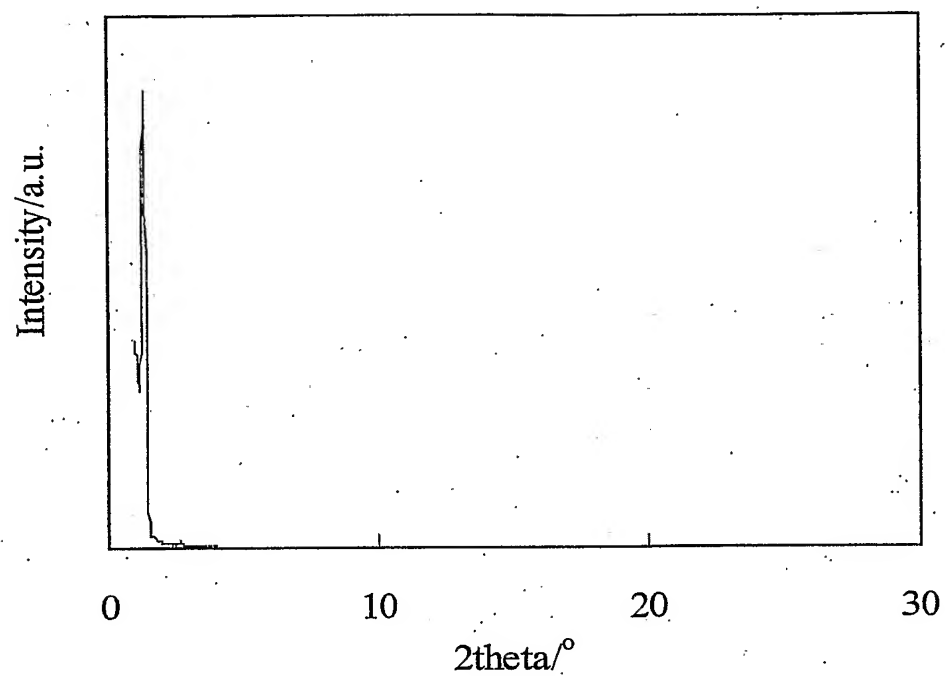


図97

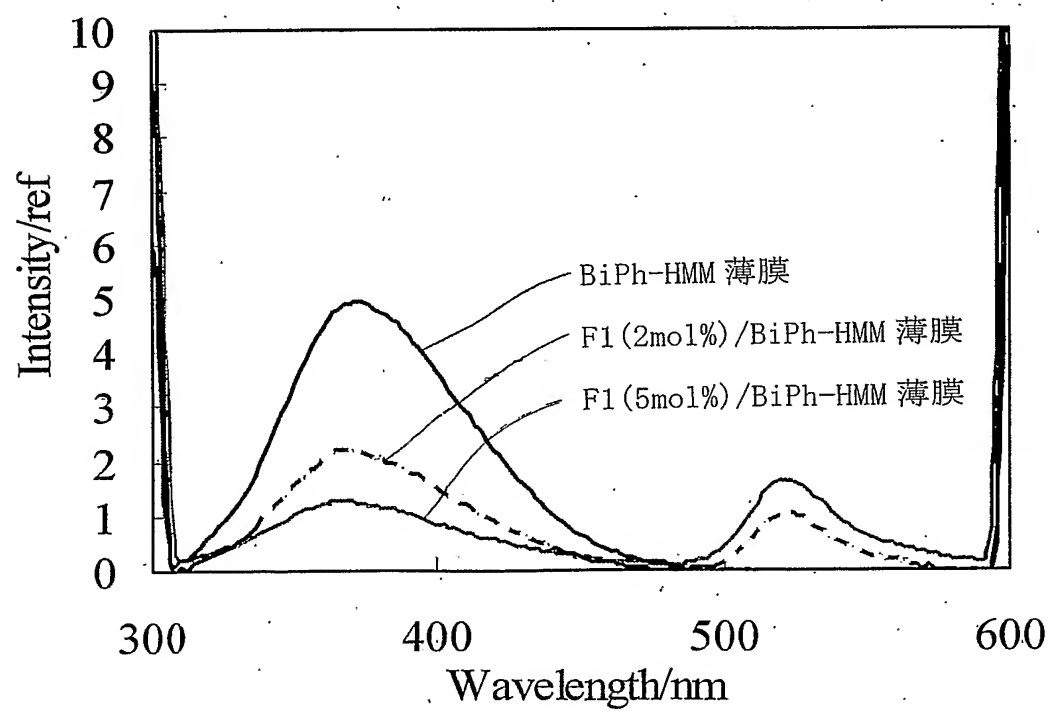
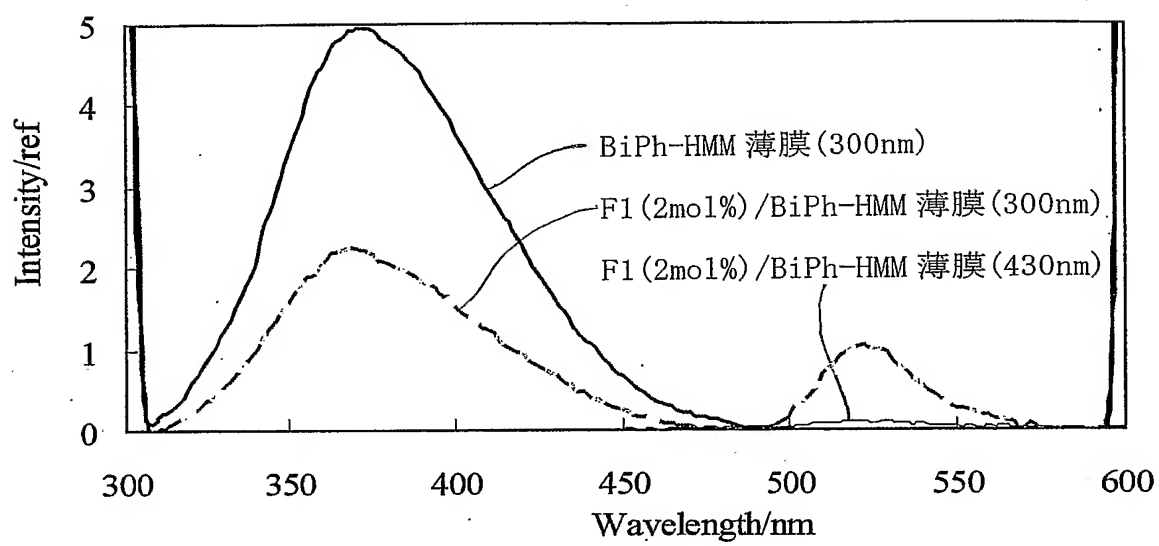


図98



50/68

図99

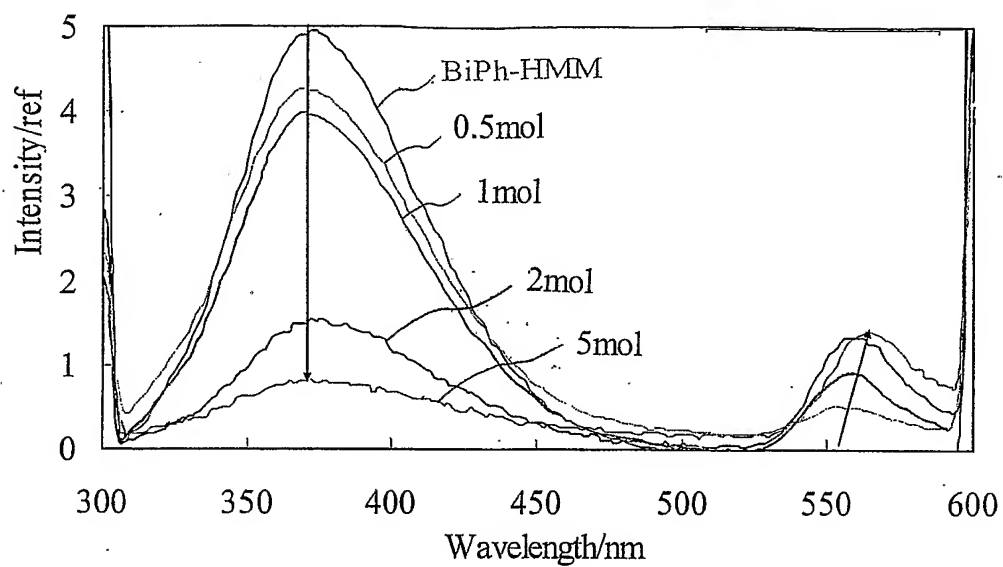
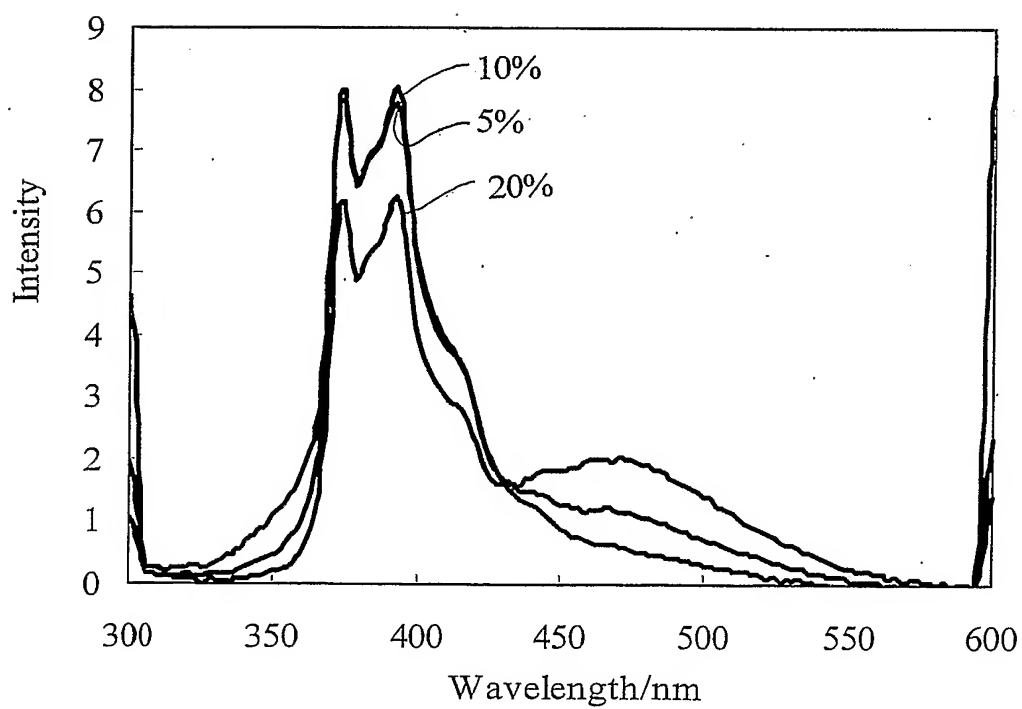
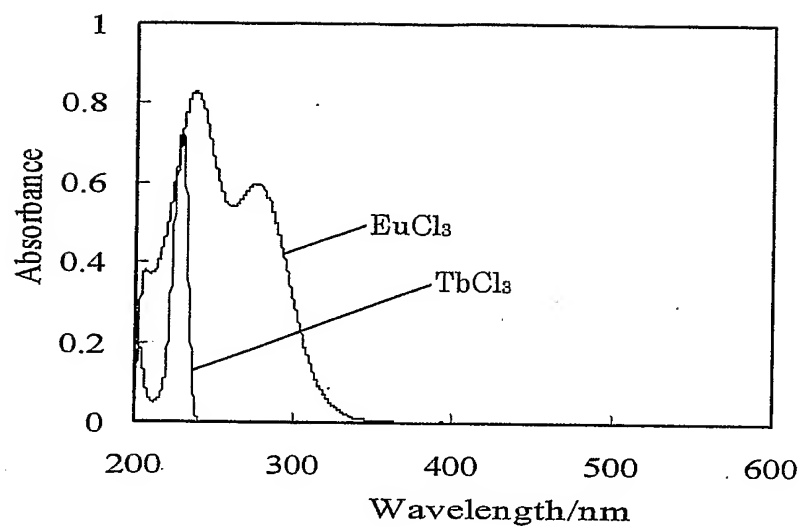


図100



51/68

図101



52/68

図102

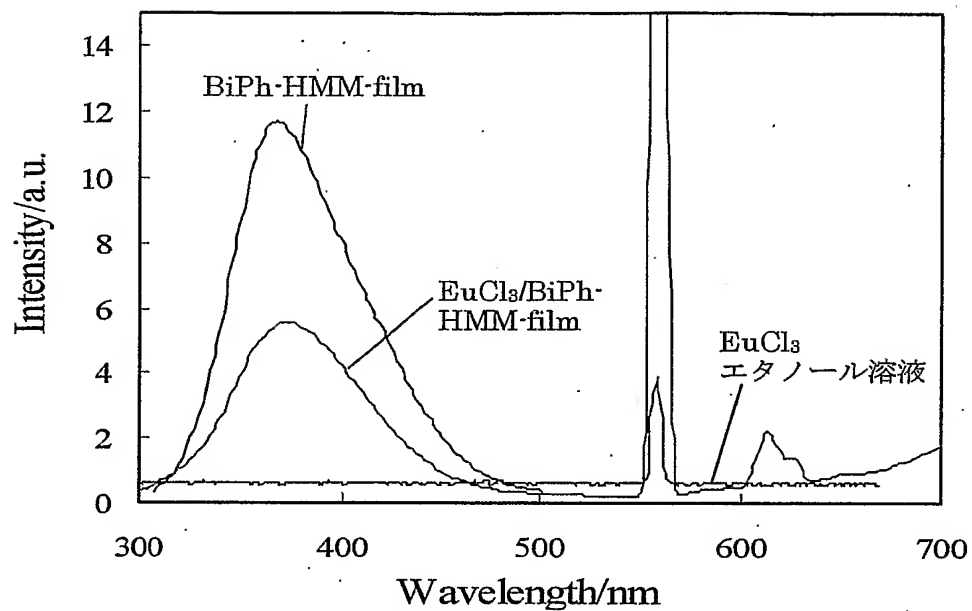
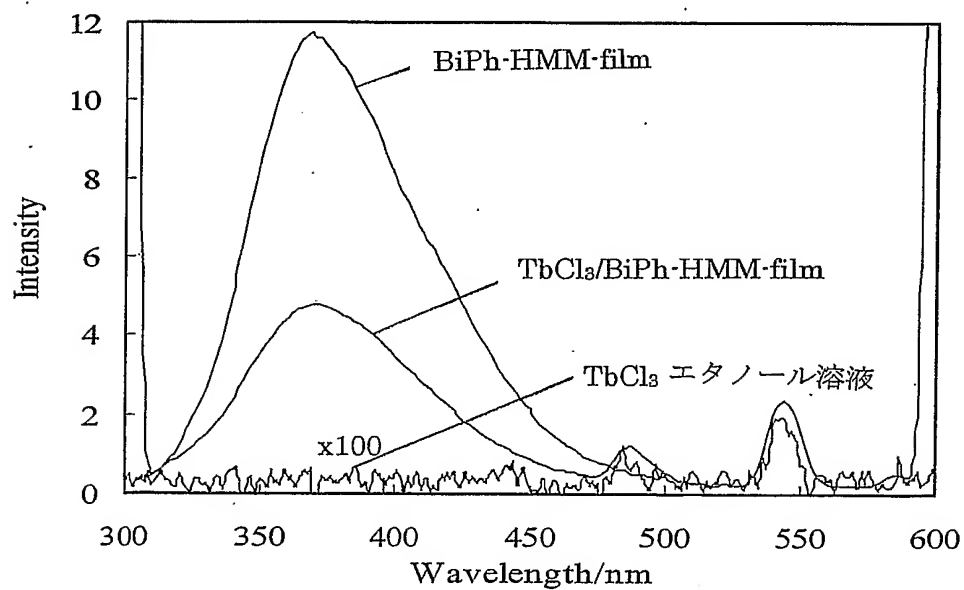


図103



53/68

図104

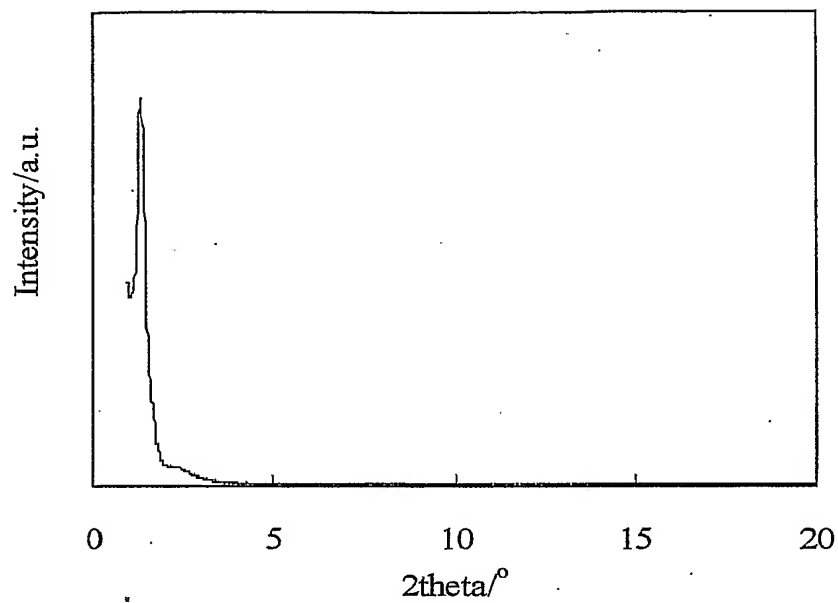
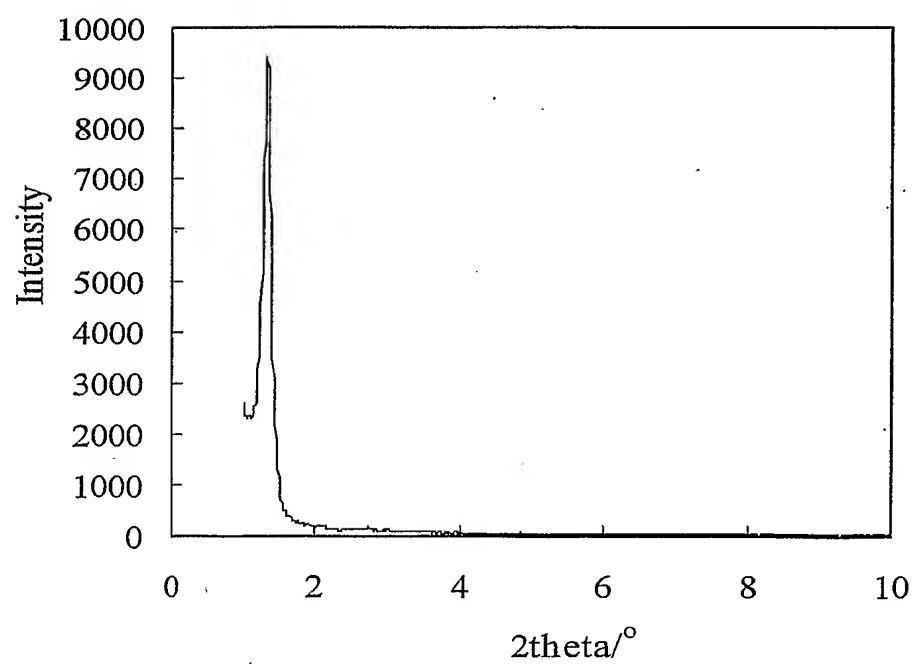


図105



54/68

図106

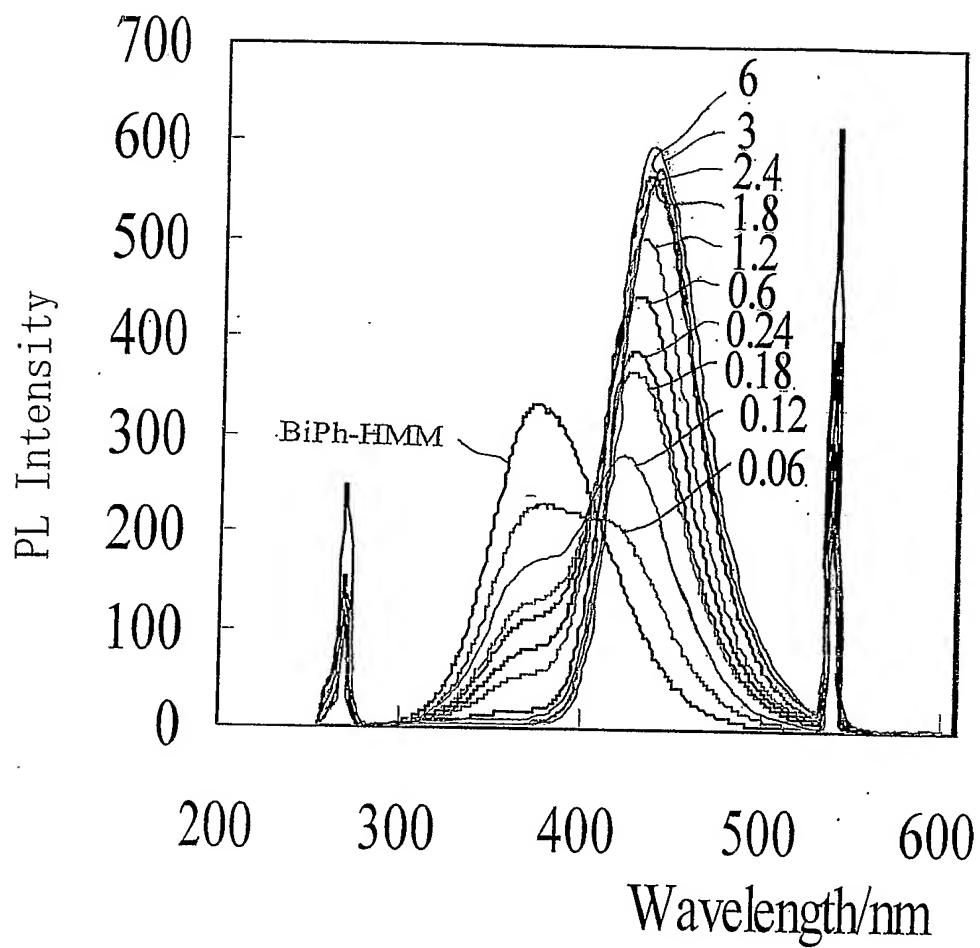
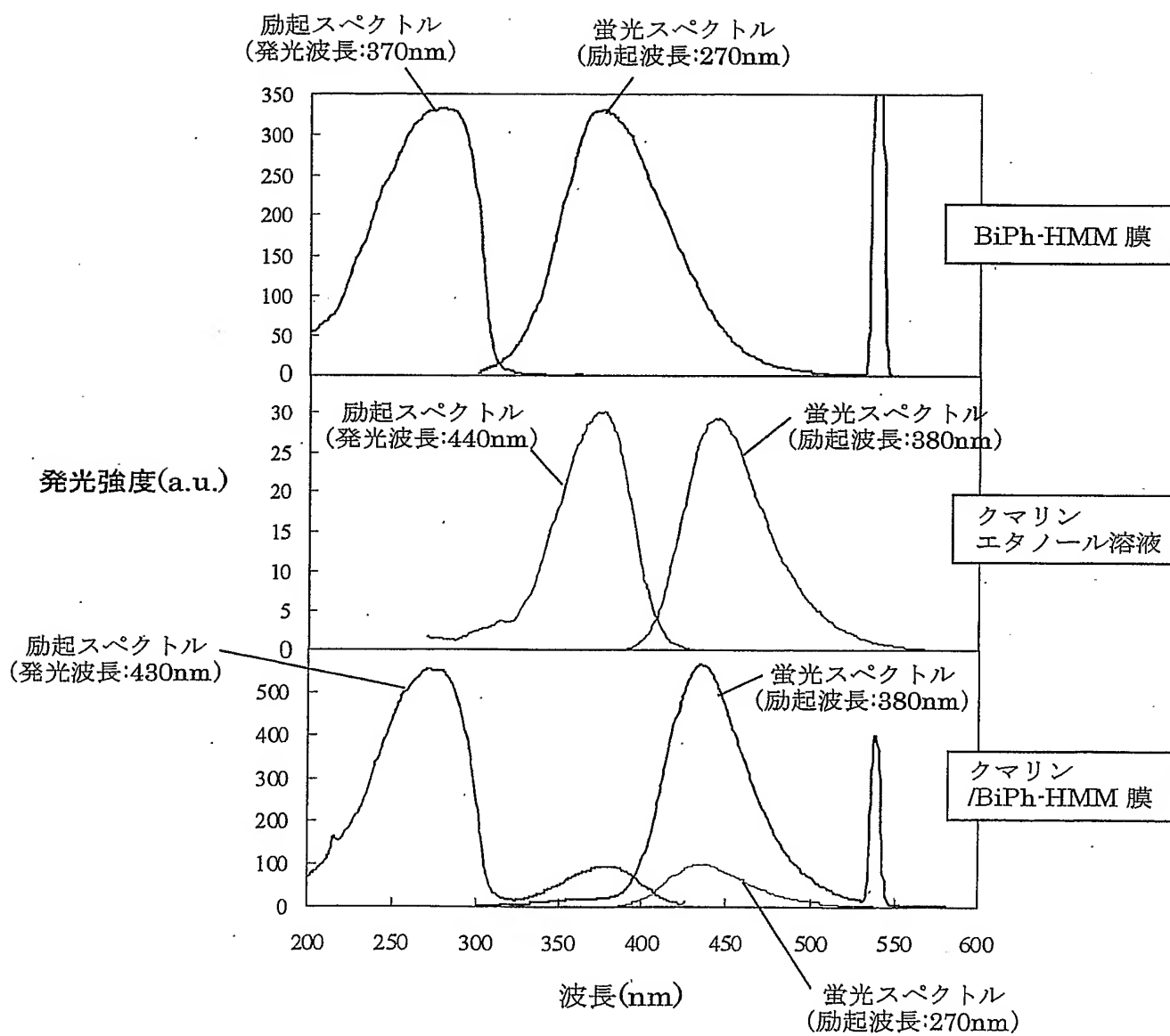
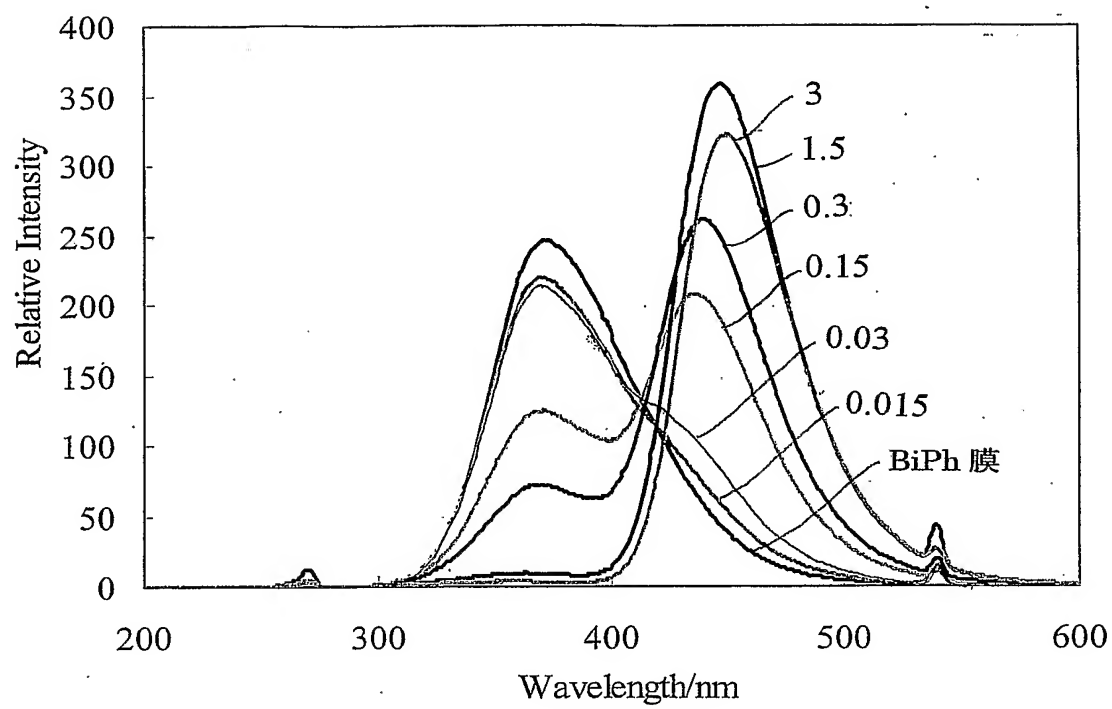


図107



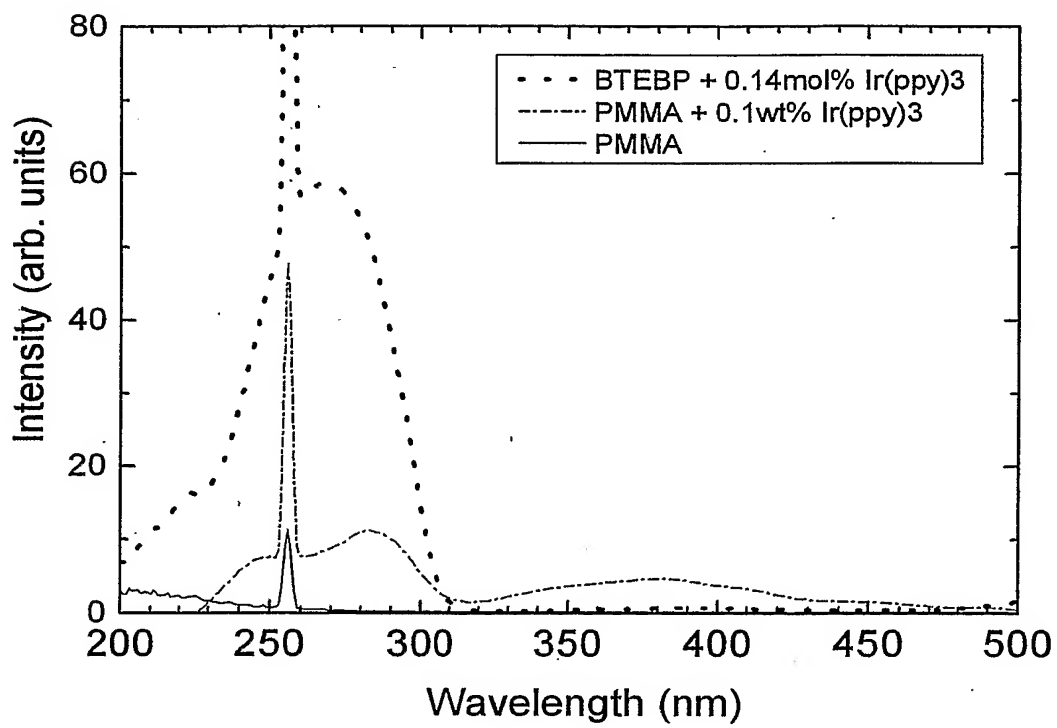
56/68

図108



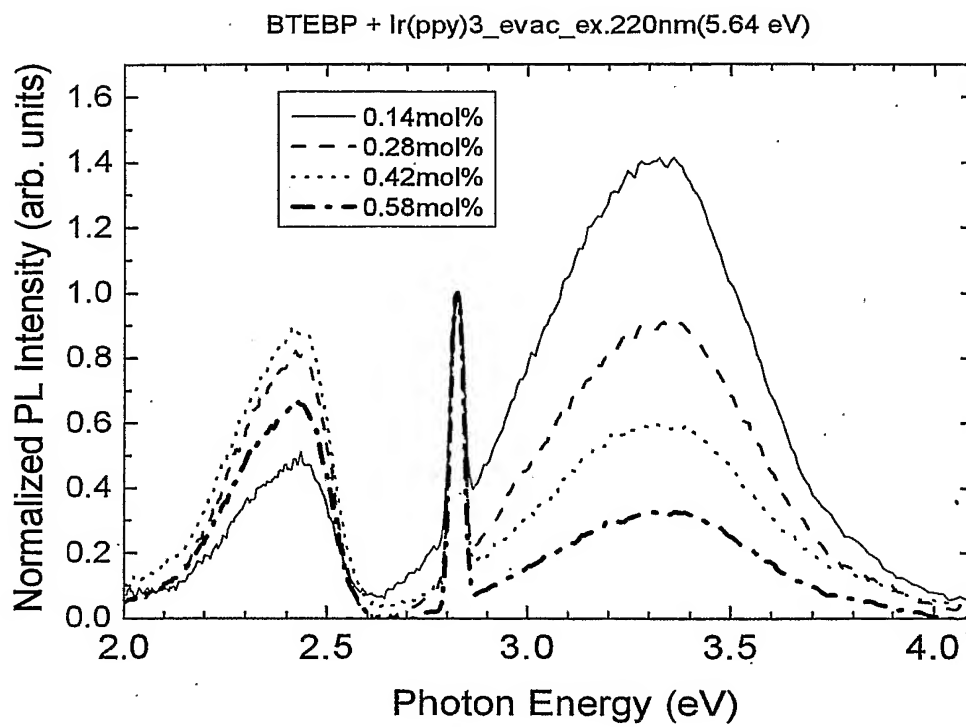
57/68

109



58/68

110



59/68

図111

励起波長: 300nm

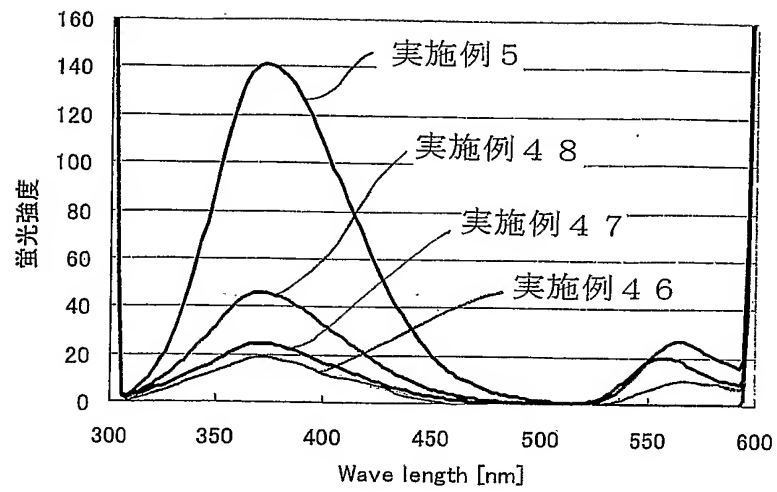
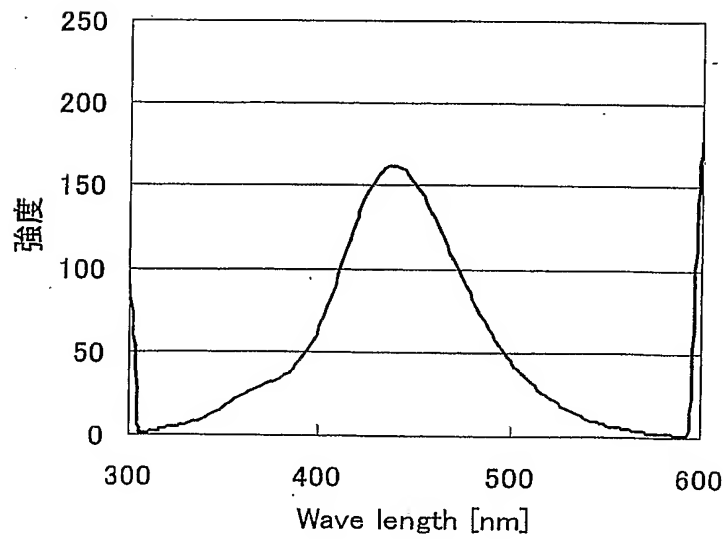


図112

励起波長: 300nm



60/68

図113

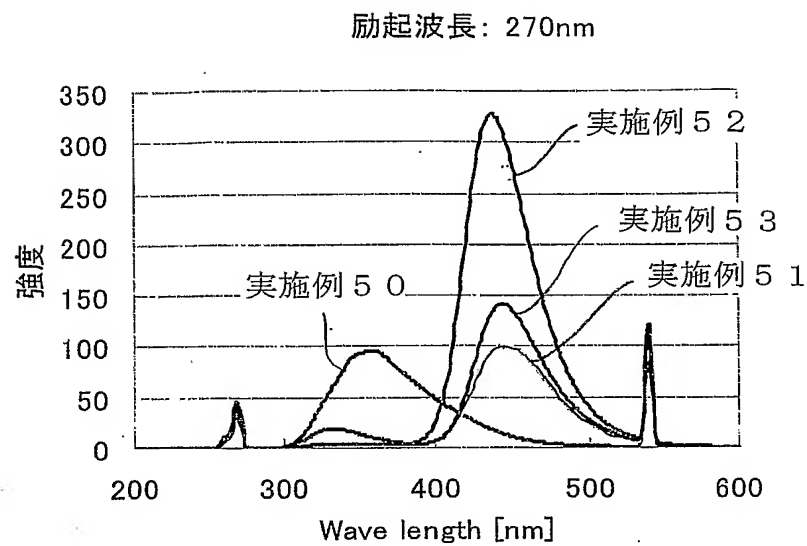
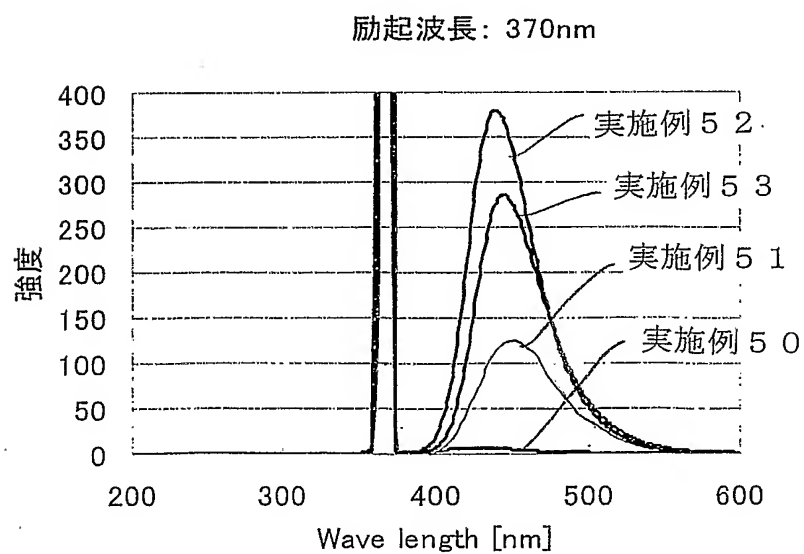


図114



61/68

図115

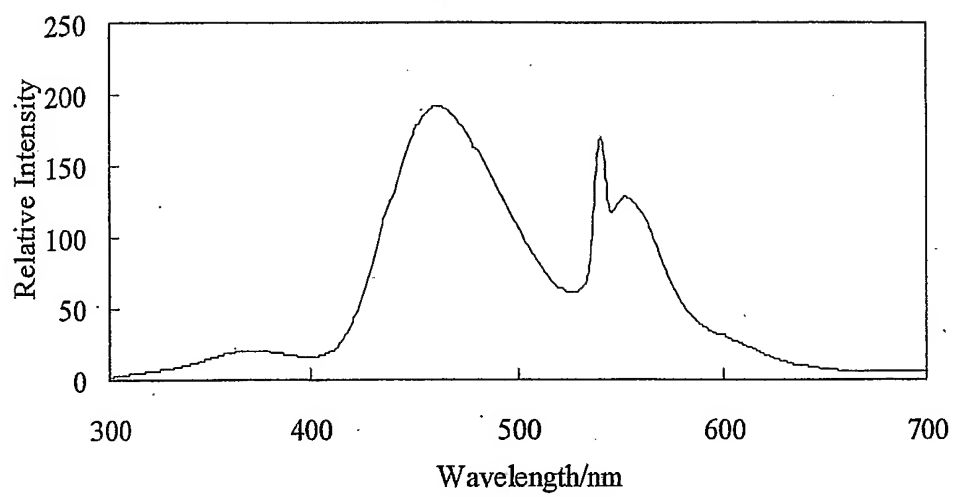
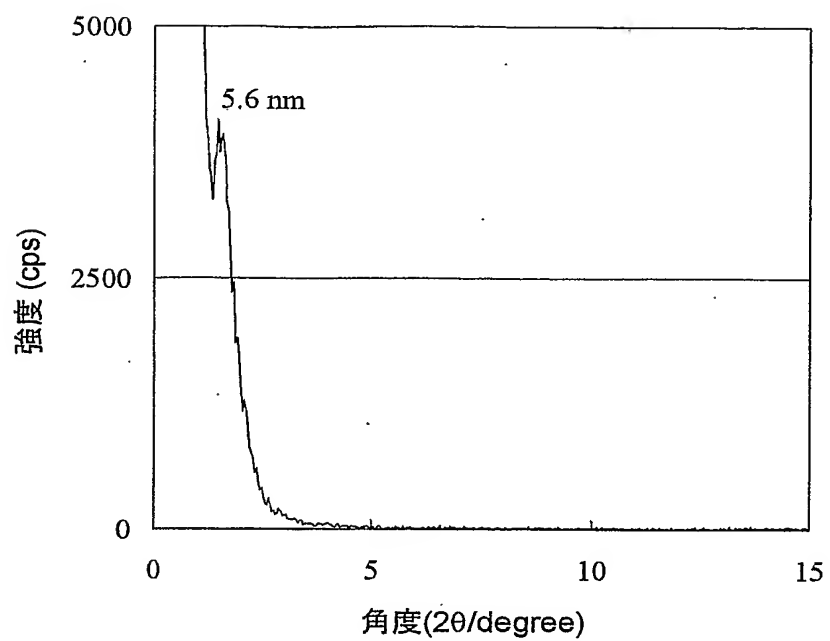


図116



62/68

図 117



63/68

図118

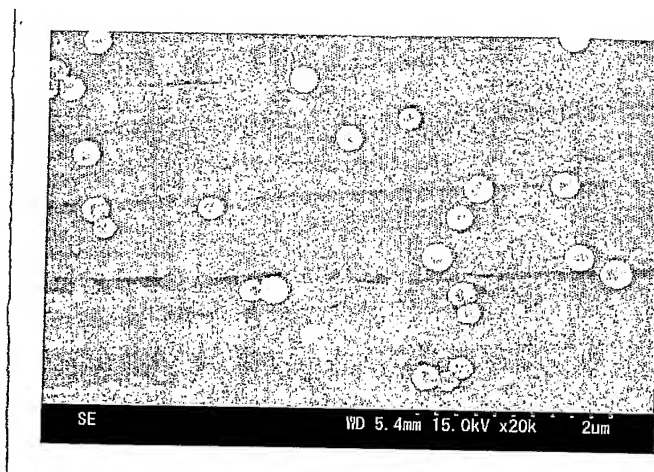
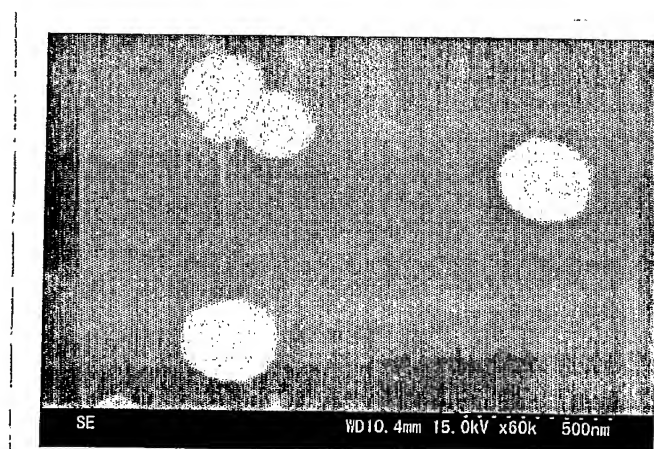


図119



64/68

図120

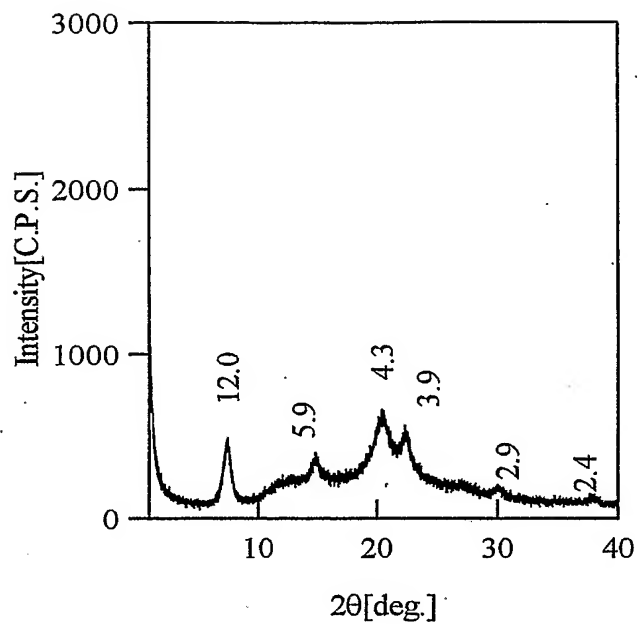
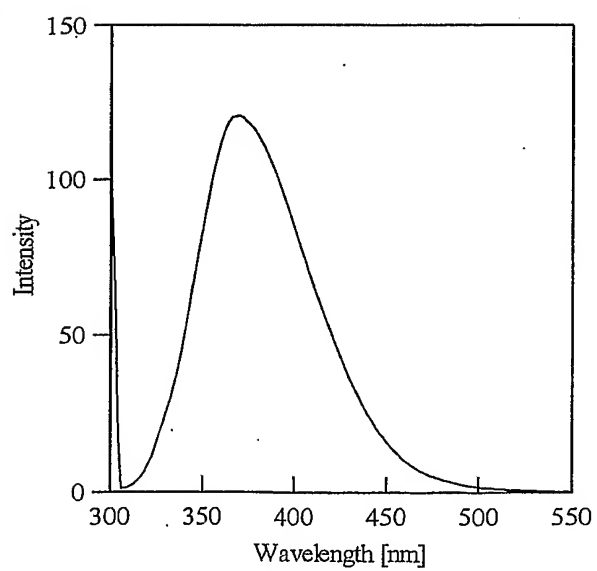


図121



65/68

図122

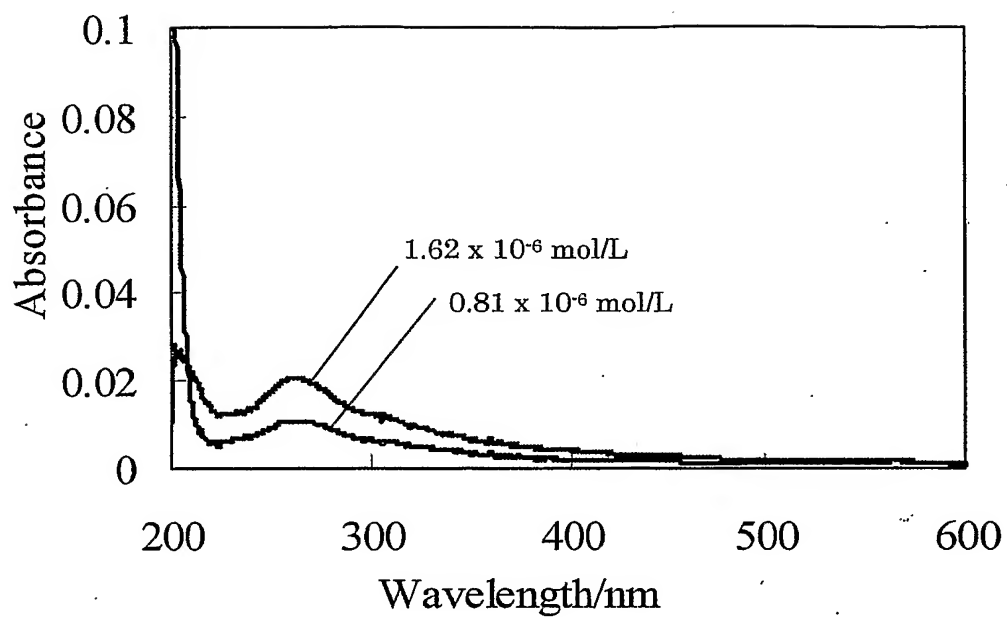
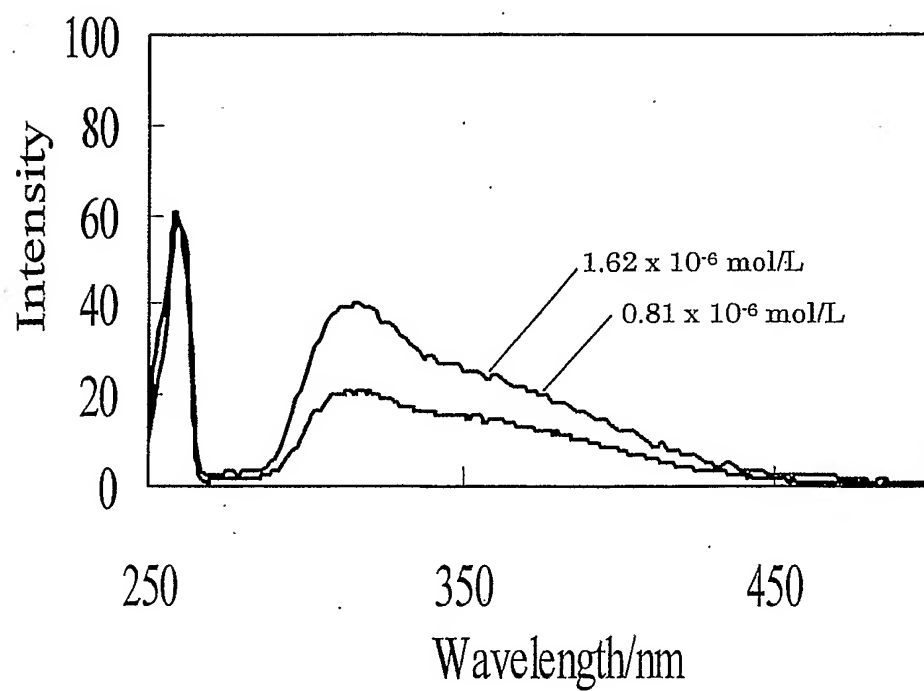


図123



66/68

図124

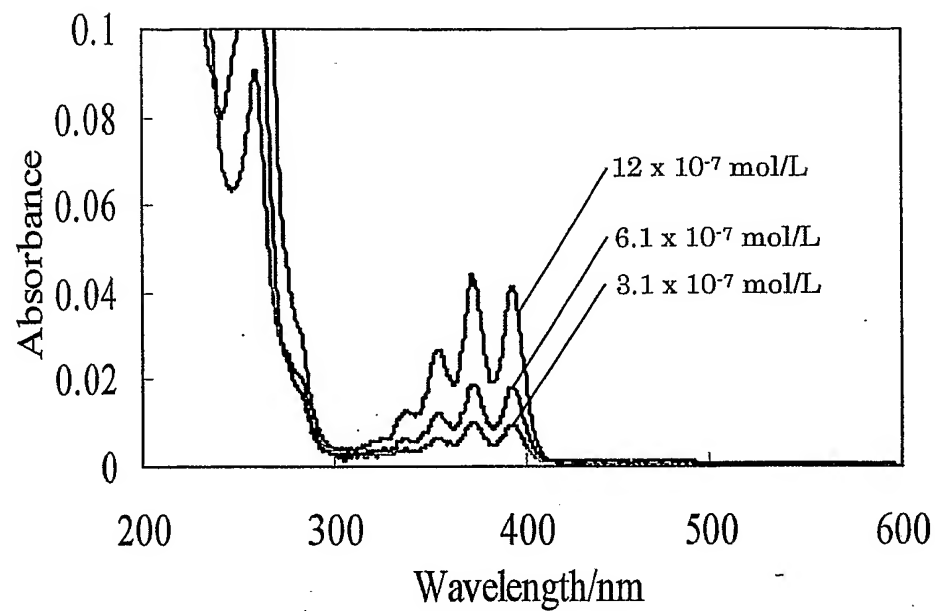
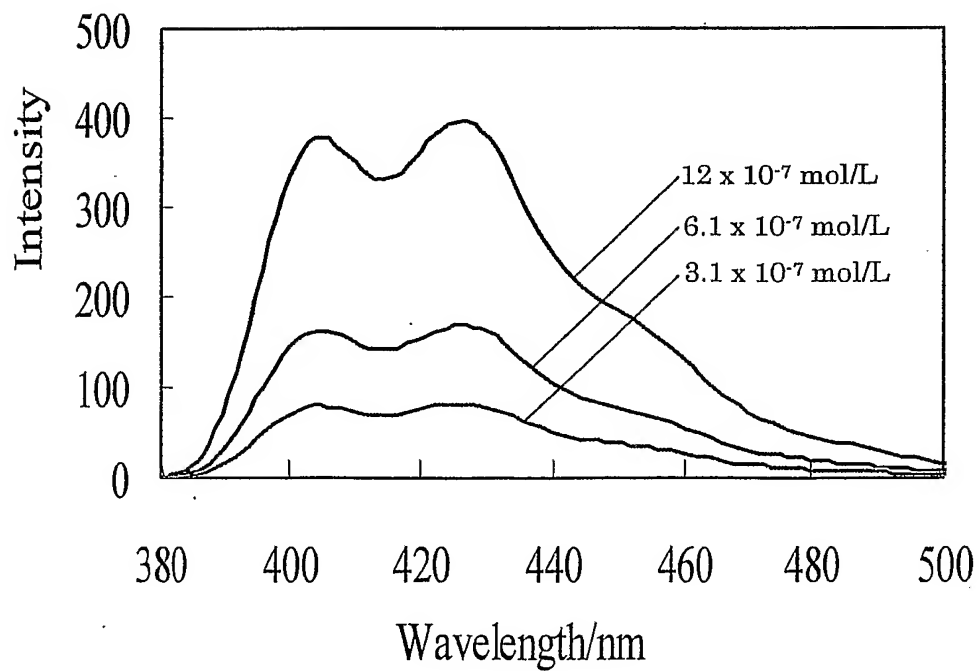
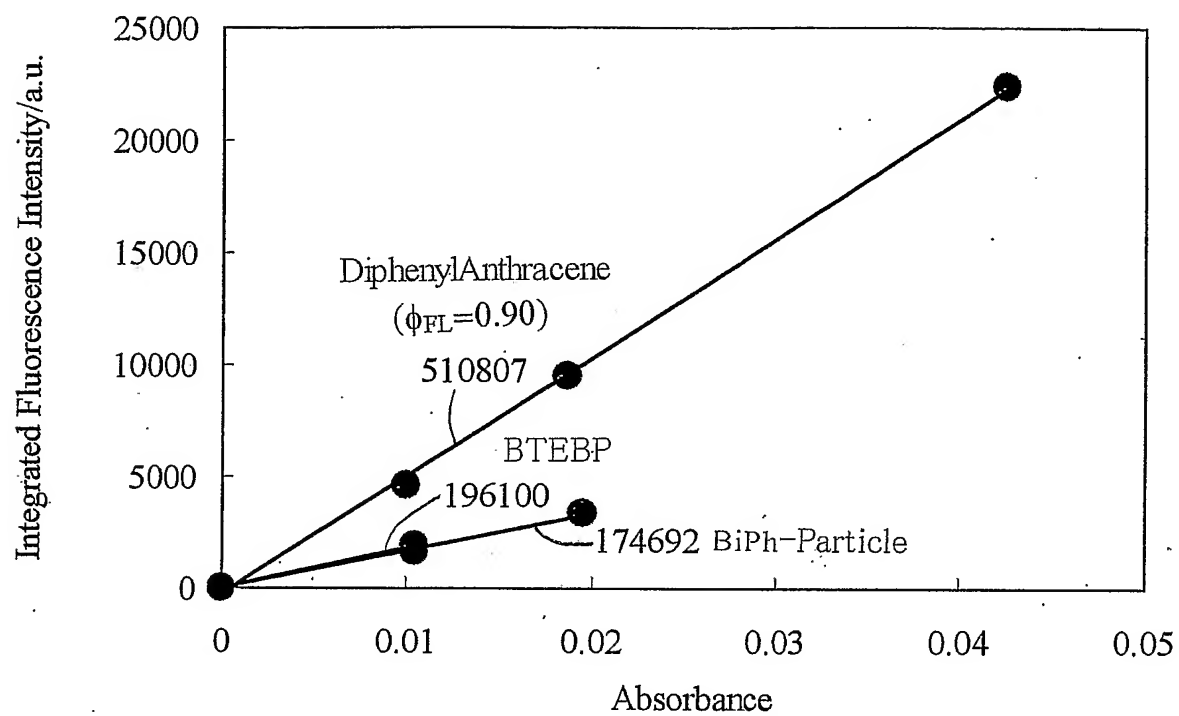


図125



67/68

図126



68/68

Fig 127

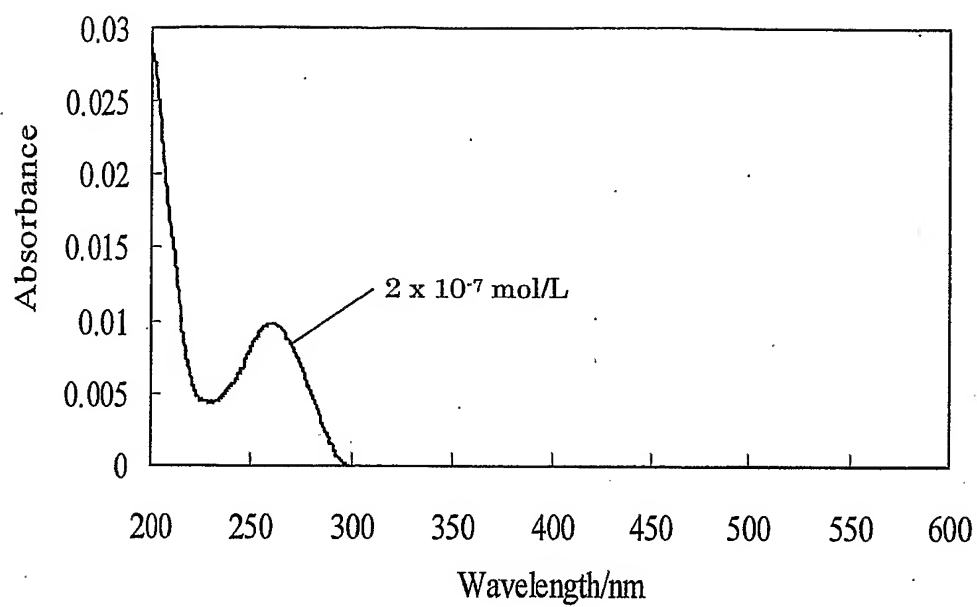
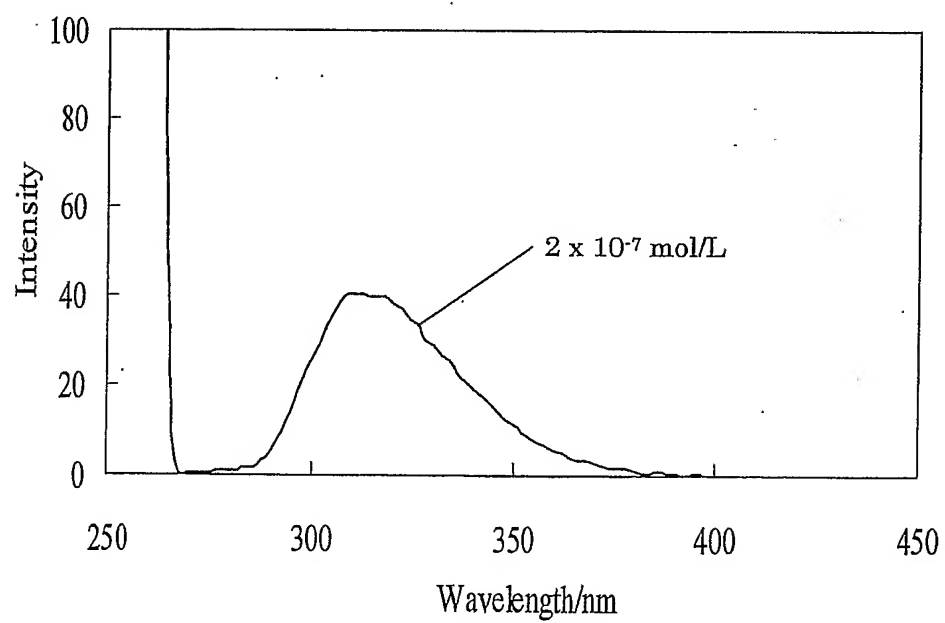


Fig 128



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-234968 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims; example 1 (Family: none)	1, 4, 5, 12-18
X	JP 8-259938 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims; examples (Family: none)	1, 4, 5, 12-19
X	JP 2003-252997 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims; examples (Family: none)	1, 4, 5, 12-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2005 (01.08.05)

Date of mailing of the international search report
23 August, 2005 (23.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006440

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-321546 A (Nippon Hoso Kyokai), 14 November, 2003 (14.11.03), Claims & WO 2003/092334 A1	1, 4, 5, 12-18
X	JP 2003-306669 A (Canon Inc.), 02 November, 2003 (02.11.03), Par. Nos. [0012] to [0014], [0031] to [0033], [0037]; Claims; examples (Family: none)	1-5, 12-19
E, X	JP 2005-100710 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 April, 2005 (14.04.05), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 5, 12-18
A	JP 2003-261682 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 9-227861 A (Gin'ya ADACHI), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 9-279135 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷ C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷ C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-234968 A (三井石油化学工業株式会社) 1994.08.23, 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 12-18
X	JP 8-259938 A (東亜合成株式会社) 1996.10.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 12-19
X	JP 2003-252997 A ((独立行政法人産業技術総合研究所)) 2003.09.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 12-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.2005

国際調査報告の発送日

23.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4 V

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-321546 A (日本放送協会) 2 0 0 3 . 1 1 . 1 4 , 特許請求 の範囲 & WO 2003/092334 A1	1, 4, 5, 12-18
X	JP 2003-306669 A (キャノン株式会社) 2 0 0 3 . 1 1 . 0 2 , 【0 0 1 2】～【0 0 1 4】【0 0 3 1】～【0 0 3 3】【0 0 3 7】、特 許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5, 12-19
E, X	JP 2005-100710 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 1 4 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 12-1 8
A	JP 2003-261682 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2 0 0 3 . 0 9 . 1 9 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 9-227861 A (足立 吟也) 1 9 9 7 . 0 9 . 0 2 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 9-279135 A (株式会社豊田中央研究所) 1 9 9 7 . 1 0 . 2 8 , 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20